

Série A, N° 383

N° d'ordre

407

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

par

A. M. KRAWCZYNSKI

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie
de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMBI-
NAISONS MOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 JAN. 1939 devant la Commission d'examen

M^{me} RAMART ...

Président

MM. P. JOB

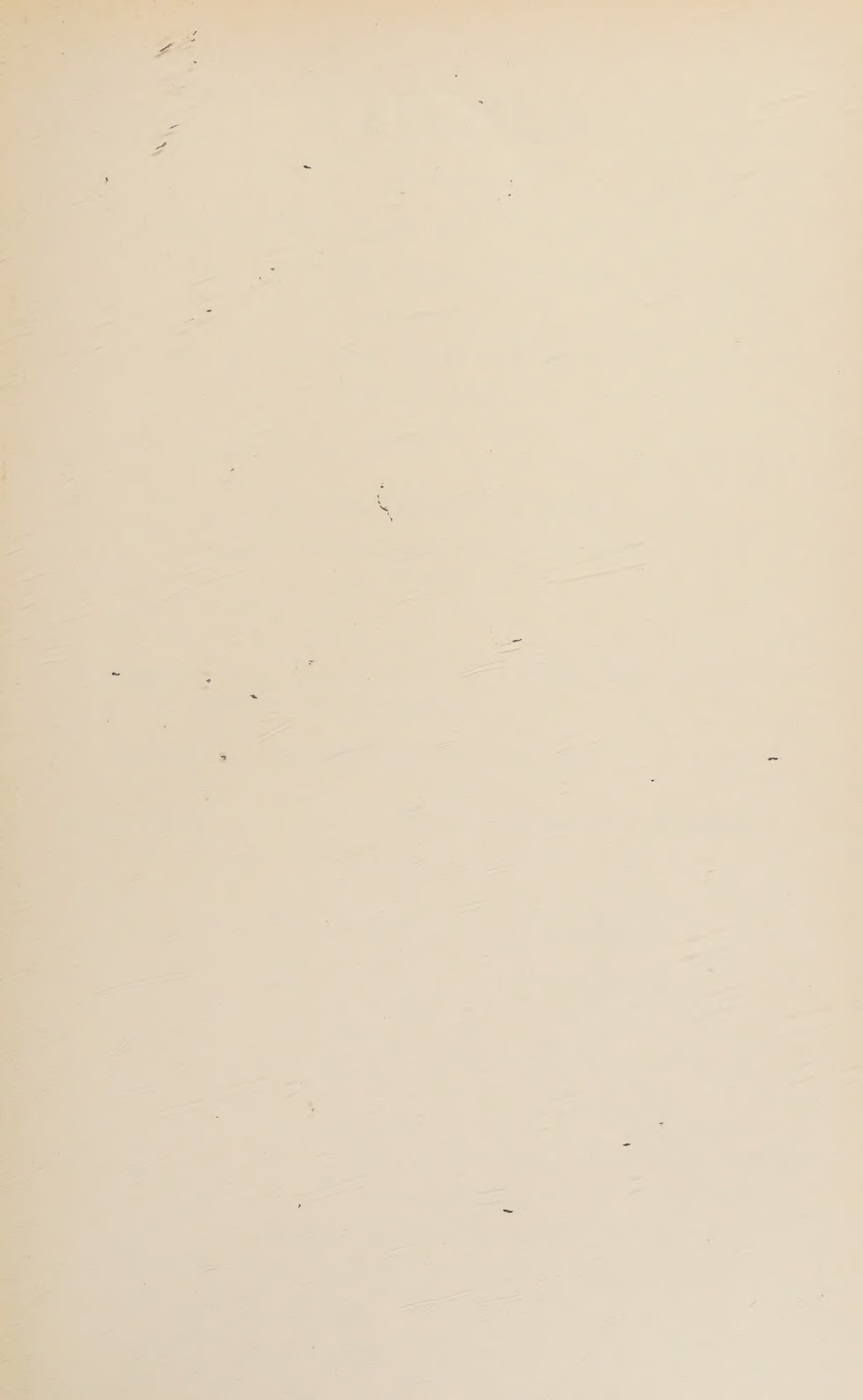
G. RIBAUD .

} *Examineurs*

NEVERS

IMPRIMERIE DE LA NIÈVRE

— 24, Avenue de la Gare —





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Série A, N^o 383

N^o d'ordre

407

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

par

A. M. KRAWCZYNSKI

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie
de Mulhouse

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMBI-
NAISONS MOLÉCULAIRES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **devant la Commission d'examen**

M^{me} RAMART ...

Président

MM. P. JOB

G. RIBAUD .

} *Examineurs*

NEVERS

IMPRIMERIE DE LA NIÈVRE

— 24, Avenue de la Gare —

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



H. LEBESQUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.

G. BERTRAND
ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN . . .	T	Mécanique physique et expérimentale.
N.		Chimie générale.	FOCH.		Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL. . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER . . .		Physique (P.C.B.).
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	De BROGLIE . . .	T	Théories physiques.
E. CARTAN. . . .	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN . . .		Optique appliquée.
A. COTTON. . . .	T	Recherches physiques.	P. JOB.		Chimie générale.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE. . . .		Physique du Globe.
Charles PÉREZ. . .	T	Zoologie.	PRENANT.	T	Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD. . .	T	Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.		Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL. . .	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES	T	Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM. .	T	Botanique.	GARNIER.	T	Mathématiques générales.
G. JULIA.	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÈRÈS.		Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN. . . .	T	Minéralogie.	HACKSPILL. . . .		Chimie (P.C.B.).
A. MICHEL-LÉVY .	T	Pétrographie.	LAUGIER.	T	Physiologie générale.
H. BÉNARD. . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT. . . .		Technique Aéronautique.
A. DENJOY	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE		Physique (P.C.B.).
L. LUTAUD. . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD. . . .	T	Hautes températures.
Eugène BLOCH. .	T	Physique.	CHAZY.	T	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	T	Physiologie théorique et physique céleste.	GAULT.		Chimie (P.C.B.).
E. DARMOIS . . .	T	Enseignement de Physique.	CROZE		Recherches physiques.
A. DEBIERNE. . .	T	Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT	T	Théories chimiques.
A. DUFOUR. . . .	T	Physique (P.C.B.).	LANQUINE		Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER . . .		Optique appliquée.	VALIRON		Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	BARRABÉ.		Géologie structurale et Géologie appliquée.
M. JAVILLIER . .	T	Chimie biologique.	MILLOT.		Biologie animale (P.C.B.).
ROBERT-LÉVY. . .	T	Physiologie comparée.	F. PERRIN		Théories physiques.
F. PICARD		Zoologie (Évolution des êtres organisés).	VAVON.		Chimie organique.
Henri VILLAT . .	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS . . .		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	CHATTON	T	Biologie maritime.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.	AUBEL.		Chimie biologique.
M. FRÉCHET . . .	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ÉCLANGON . .	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE		Physique générale et Radioactivité
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P.C.B.).
			CABANNES		Enseignement de Physique.
			GRASSÉ		Biologie animale (P.C.B.).
			PRÉVOST.		Chimie (P.C.B.).
			BOULIGAND. . . .		Mathématiques

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

**Contribution à l'étude
des Combinaisons Moléculaires**

A mes Parents

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été exécuté à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, au cours des années 1930, 1931 et 1932, sous la direction de Monsieur le Professeur Adrien Perret.

Que Monsieur Perret veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre et guider nos recherches.

Notre hommage respectueux et reconnaissant va aussi à Monsieur le Professeur M. Battegay, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse dont la grande bienveillance à notre égard a toujours été pour nous un gage de précieux encouragement.

Nous adressons également nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur J. Lichtenberger pour le vif intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous tenons à remercier enfin tous nos anciens professeurs pour l'enseignement dont nous étions heureux de pouvoir bénéficier.

Contribution à l'Étude des Combinaisons Moléculaires

INTRODUCTION

Les combinaisons moléculaires ont acquis dans la chimie moderne une importance considérable aussi bien par leur intérêt théorique que par le rôle qu'elles jouent dans nombre d'applications pratiques.

Les théories de la valence proposées depuis la fin du XIX^e siècle ont non seulement expliqué la constitution des combinaisons moléculaires les plus simples dont la chimie minérale présentait depuis longtemps de multiples exemples, mais ont également étendu nos connaissances concernant la structure des nombreux composés de cette classe en chimie organique. Bien que l'on n'ait actuellement dans ce dernier domaine que des données assez réduites, en raison même de l'étendue du problème, on peut néanmoins prévoir que ces combinaisons moléculaires sont susceptibles d'agir efficacement dans plusieurs réactions fondamentales, par exemple dans les phénomènes biologiques. L'activité des enzymes et même le problème de la catalyse ne pourront trouver de solutions complètes qu'en fonction de l'avancement de nos connaissances sur les facteurs amenant la formation des combinaisons moléculaires. Celle-ci est essentiellement liée à l'existence d'actions s'exerçant entre molécules

saturées. Kékulé émit déjà l'hypothèse que les forces provoquant la formation d'une molécule sont encore en mesure de solliciter, d'une façon beaucoup plus faible mais non négligeable, celles qui l'environnent. Cependant, la définition trop rigide qu'il avait donnée de la valence ne lui permit pas d'interpréter le mécanisme de la formation des combinaisons moléculaires, car l'existence d'un individu chimique se trouvait subordonnée à la compensation parfaite des valences de ses composants. Aussi est-il naturel qu'il ne reste rien à l'heure actuelle des formules développées, proposées alors, pour représenter les complexes les plus simples.

Ce fut le grand mérite de A. Werner ⁽¹⁾ d'avoir enrichi la notion classique de valence de celle de la coordination. Celle-ci fait entrer dans un cadre accessible à l'expérience la totalité des liaisons indéterminées pressenties par Kékulé. La saturation coordinative apparaît alors comme la compensation parfaite de toutes les forces attractives émanant d'atomes et même de groupes d'atomes.

Par sa judicieuse utilisation de la notion de valence secondaire, Werner parvint à édifier la remarquable classification des nombreux sels complexes connus à son époque et de ceux plus nombreux encore qui furent découverts grâce à elle. La limitation des effets d'attraction de la valence secondaire à la saturation de coordination fut pendant longtemps d'une interprétation difficile. On peut cependant aujourd'hui, dans certains cas, calculer les valeurs probables de la coordinance à partir des dimensions ioniques et des charges électrostatiques correspondantes.

Werner a d'ailleurs donné à sa conception des bases expérimentales très solides en démontrant la possibilité de transformation graduelle des valences électrochimiques en valences coordinatives. Il est possible de parvenir à volonté à une combinaison non électrolyte par addition de molécules neutres à certains sels ou à l'obtention d'un cation ou d'un anion complexe par simple modification de la répartition des composants moléculaires.

La théorie de Werner a été l'objet de nombreux compléments et a bénéficié en particulier des données de la physique moderne sur

(1) A. WERNER, *Z. anorg. Chem.*, 1893, t. 3, p. 267.

la structure de la matière. Kossel ⁽²⁾ et Magnus ⁽³⁾ lui ont donné un fondement plus précis en indiquant un procédé de calcul de l'indice de coordination dont les résultats sont, dans de nombreux cas, conformes à l'expérience. Cependant, très souvent, les manifestations de la valence secondaire, dont la diversité est extrême, ne peuvent être contenues dans les limites restreintes imposées par les nécessités mathématiques du calcul.

En résumé, pour les complexes formés par les molécules dont les composants sont reliés entre eux par des liaisons ionisables, on dispose de représentations suffisantes au point de vue qualitatif. Les ions métalliques se montrent toujours doués de la propriété de fixer, en plus des anions correspondants, des molécules neutres polarisées par influence ou des molécules polaires, pour atteindre leur saturation coordinative.

A l'origine, Werner considérait que seuls des atomes de métaux ou de métalloïdes pouvaient présenter des valences secondaires et solliciter ainsi les molécules voisines. On sait à présent que des groupes d'atomes et même des molécules entières peuvent jouer le rôle de centres de coordination ⁽⁴⁾. A l'heure actuelle, on ne dispose que d'un nombre assez restreint d'exemples bien étudiés dans lesquels est caractérisé cet effet qui semble devoir être très général.

Pfeiffer ⁽⁵⁾ a appliqué la notion de valence secondaire localisée sur certaines configurations atomiques dans l'explication de la structure de nombreuses combinaisons moléculaires organiques. L'expérience l'a conduit à identifier, par une voie indirecte, ces groupes de saturation coordinative différente, grâce à l'argumentation suivante : lorsque plusieurs molécules saturées, d'espèce différente, forment une combinaison d'addition, l'une d'elles sert généralement de support à l'ensemble des autres et joue le rôle de centre de coordination. C'est sans doute celle dont la saturation coordinative est la moins parfaite. Les autres sont nécessairement

(2) W. KOSSEL, *Ann. Phys.*, 1916, (4), t. 49, p. 229.

(3) A. MAGNUS, *Phys. Z.*, 1922, t. 23, p. 241 ; *Z. anorg. Chem.*, 1922, t. 124, p. 289.

(4) H. RHEINOLDT, *Lieb. Ann.*, 1927, t. 451, p. 256.

(5) P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.*, 1924, t. 137, p. 275.

douées de cette même propriété, mais à un degré moindre, de sorte que de leur réunion résulte une saturation réciproque.

La localisation des affinités résiduelles peut se faire en utilisant, par exemple, les ressources que sont susceptibles de présenter les substitutions effectuées sur le même cycle ou la même chaîne d'atomes de carbone. Ainsi, très souvent, l'éthérification des fonctions hydroxyles des phénols fait en même temps disparaître la possibilité de former ou de participer à des combinaisons moléculaires. L'étude systématique des modifications de cette propriété par les substitutions a montré qu'en règle générale, ce sont les groupements atomiques de grande aptitude réactionnelle qui jouent le rôle de centres de coordination.

Divers composés organiques à double liaison éthylénique fixent facilement les sels du platine bivalent ⁽⁶⁾. Comme les dérivés saturés correspondants ne possèdent pas cette propriété, il est naturel de conclure que, dans ce cas, c'est le carbone éthylénique non saturé qui agit comme centre d'addition.

Les carbures aromatiques qui donnent des combinaisons d'addition avec les sels minéraux ⁽⁷⁾ et les quinones ⁽⁸⁾ ont leurs affinités résiduelles localisées sur le carbone cyclique non saturé. Le fait que l'on obtient les mêmes combinaisons d'addition avec l'hexaméthylbenzène permet d'exclure toute participation de l'hydrogène dans la formation de ces composés.

Les alcools ont, par contre, deux centres d'addition localisés sur les deux atomes du groupe hydroxyle et les phénols, ayant un carbone cyclique non saturé en plus, en possèdent trois ⁽⁹⁾.

Dans le cas de molécules très simples de la chimie minérale, on rencontre également des exemples particulièrement nets de localisation de ces centres de coordination. Pour ne citer que les plus simples, nous rappellerons le cas de la molécule H^2O , de la molécule NH^3 et de la molécule des acides halogénés, en particulier de l'acide chlorhydrique.

(6) P. PFEIFFER et O. HOYER, *Z. anorg. Chem.*, 1933, t. 211, p. 241.

(7) P. PFEIFFER, *loc. cit.*

(8) P. PFEIFFER, *Lieb. Ann.*, 1916, t. 412, p. 293.

(9) *Loc. cit.* (5).

En effet, l'eau peut jouer le rôle de centre de coordination par son atome d'oxygène ou par ses atomes d'hydrogène, comme le démontrent, d'une part, la formation des hydrates salins et d'acides et, d'autre part, la formation d'hydroxydes d'ammonium ou d'amines dans lesquels un atome d'hydrogène fait partie intégrante du cation. La molécule NH_3 , par contre, se comporte plus simplement : seul l'atome d'azote possède cette propriété et il n'y a pas d'exemples où l'un des atomes d'hydrogène l'ait présenté également. Les produits de substitution de cette molécule conservent encore cette même particularité en conduisant aux sels d'ammonium quaternaires.

Les acides halogénés, en particulier l'acide chlorhydrique, semblent présenter deux centres de coordination. L'un serait localisé sur l'atome d'halogène et conduirait, par exemple, à la formation de l'acide chloraunique par addition avec le trichlorure d'or, l'autre, sur l'atome d'hydrogène, ce qui se traduit par l'obtention de composés d'addition avec l'ammoniac et les amines.

La formation de combinaisons moléculaires entre composés organiques est souvent accompagnée d'une modification profonde des propriétés physiques et chimiques des molécules. L'existence de plusieurs centres d'addition dans la même molécule fait comprendre les phénomènes d'isomérisie observés par Hertel ⁽¹⁰⁾ lors de la formation des combinaisons d'addition. Ces isomérisies pourraient être envisagées avec une grande vraisemblance, comme résultant d'une alternance dans la fixation des molécules sur les différents centres d'addition.

Pfeiffer ⁽¹¹⁾ a mis en évidence des effets d'halochromie dans de nombreux cas d'action de chlorures métalliques anhydres ou d'acides halogénés sur des molécules portant les fonctions aldéhyde ou cétone. Il semble que, dans ces cas, l'ion métallique ou le cation hydrogène soit d'abord l'objet d'une sollicitation intense venant de l'oxygène de la fonction aldéhyde ou cétone. En plus du changement de coloration, il y a un abondant dégagement de chaleur. L'interpré-

(10) E. HERTEL, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1924, t. 57, p. 1159 ; E. HERTEL et J. MICHNAT, *Lieb. Ann.*, 1926, t. 451, p. 179.

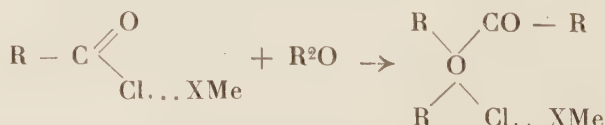
(11) P. PFEIFFER, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 383, p. 92.

tation vraisemblable de ce fait peut être cherchée dans un affaiblissement de la liaison de l'oxygène au carbone par suite de sa sollicitation de la part du cation métallique ou du cation hydrogène. Le résultat est de faire approcher le carbone de l'état trivalent. Cette représentation a le mérite d'expliquer assez convenablement l'origine du changement de coloration observé et de le mettre en parallèle avec les caractéristiques les mieux connues du carbone trivalent.

La formation des complexes semble, dans la plupart des cas, augmenter l'aptitude réactionnelle des molécules. Meerwein ⁽¹²⁾ a montré que les alcoolates d'aluminium, d'antimoine, d'étain, etc., forment en solution alcoolique des complexes très ionisables pouvant se représenter par la formule $[Me(OR)^n]H$. Ils se comportent par conséquent comme des acides monobasiques capables d'exercer des actions catalytiques très marquées.

Le chlorure ou le bromure de zinc agissent en solution aqueuse concentrée comme des acides très forts, par suite de la formation de composés très ionisés du type $[Cl^2Zn(OH)]H$ ou $[Cl^2Zn(OH)^2]H^2$. Ces halogénures de Zn sont capables de se combiner également aux acides organiques pour se transformer en complexes du type analogue $[Cl^2Zn.OCOR]H$ dont l'acidité devient voisine de celle des acides minéraux ⁽¹³⁾.

Les chlorures et les anhydrides d'acides ne provoquent la coupure des éthers-oxydes, c'est-à-dire la formation d'un éther-sel et d'un alcoyl-halogène ou des deux molécules d'éther-sel, qu'en présence d'un catalyseur, par exemple, Cl^3Fe , Cl^2Zn , F^3B , Cl^4Sn , etc. Seuls sont efficaces les halogénures minéraux qui peuvent donner des composés d'addition moléculaires avec les dérivés organiques en présence. On peut envisager dans cette réaction la formation intermédiaire d'un sel oxonium suivant le schéma :

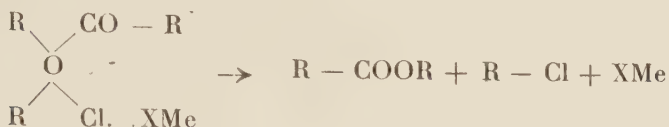


Il semble exister dans ce cas un parallélisme très marqué entre

(12) H. MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 1927, t. 455, p. 227.

(13) H. MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, *loc. cit.*

la tendance du chlorure ou de l'anhydride d'acide à se combiner aux halogénures pour former des combinaisons moléculaires et la scission des éthers-oxydes suivant le schéma ⁽¹⁴⁾ :



Grâce à ses combinaisons moléculaires, le fluorure de bore se révèle comme un excellent agent dans la synthèse organique. Il permet même d'effectuer de nombreuses condensations qui échouent avec Cl^3Al ⁽¹⁵⁾.

Certaines réactions de méthylation au moyen du diazométhane présentent aussi des exemples frappants de l'effet catalytique dû à la formation des complexes. Les cétones ⁽¹⁶⁾ ne réagissent avec le diazométhane qu'en présence des corps comme l'eau, la formamide, certains sels métalliques, etc. La plupart des alcools sont indifférents vis-à-vis du diazométhane. Par contre, en présence des molécules susceptibles de se fixer à l'atome d'oxygène de l'hydroxyle alcoolique en formant des complexes où l'acidité de la fonction OH est exaltée, l'action du diazométhane devient possible.

L'explication de la réactivité plus grande de ces complexes, Meerwein la cherche dans le caractère fortement polaire des constituants.

Les molécules polaires se distinguent essentiellement des molécules non polaires par la répartition de leurs charges électriques. Dans les premières, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Cette propriété se traduit par l'apparition d'un dipôle électrique permanent. D'ailleurs, il y a lieu de tenir compte de l'existence fréquente d'un dipôle induit résultant de l'action d'un champ électrostatique sur une molécule même non polaire.

(14) H. MEERWEIN et H. MAÏER-HUSER, *J. prakt. Chem.*, 1932, t. 34, p. 51.

(15) H. MEERWEIN, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1933, t. 66, p. 411.

(16) H. MEERWEIN et W. BURNELEIT, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1928, t. 61, p. 1840 ; H. MEERWEIN, T.-B. BERSIN et W. BURNELEIT, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1929, t. 62, p. 999.

Le dipôle est caractérisé par la valeur de son moment électrique permanent exprimé en unités électrostatiques de l'ordre de 10^{-18} .

Le moment électrique d'une molécule est généralement localisé sur un groupe atomique déterminé, tandis que le reste en est dépourvu. C'est pourquoi, par exemple, le moment dipolaire dans une série homologue (alcools, esters, cétones, amines, etc.) est à peu près constant, indépendant de la structure et de la longueur de la chaîne.

La présence ou l'absence d'un moment dipolaire conduit à certaines prévisions sur la structure des molécules : forme plane du CO_2 , hexagone plan du benzène, tétraèdre du méthane ou du tétrachlorure de carbone, forme angulaire de la molécule d'eau, de l'éthéroxyde, etc. En général, l'examen des propriétés électriques des molécules organiques a confirmé les représentations de la stéréochimie classique.

L'examen de la symétrie des molécules caractérisées par leurs moments dipolaires a fait penser également au problème de l'influence que peuvent avoir les dipôles sur les réactions chimiques et plus particulièrement sur les réactions d'addition ou d'association. La présence des moments permanents semble, de prime abord, refléter assez fidèlement l'aptitude des molécules à former des combinaisons d'addition. Ceci est assez compréhensible puisque l'existence des molécules dipolaires est liée à la dissymétrie de la répartition des charges électriques, c'est-à-dire des groupes d'atomes qui composent la molécule.

D'après Meerwein ⁽¹⁷⁾, le pouvoir d'addition des molécules et la réactivité en général croissent avec le moment dipolaire. La réaction entre les cétones et le diazométhane, par exemple, est catalysée par l'eau ou la formamide dont les natures dipolaires ressortent de leurs constantes diélectriques très élevées. Il se forme des complexes avec un moment dipolaire plus grand que celui des molécules de départ et qui acquièrent dès lors un pouvoir d'addition plus élevé pour le diazométhane.

Rolinski ⁽¹⁸⁾ calcule le degré d'association de l'éthéroxyde, du

(17) *Loc. cit.*

(18) J. ROLINSKI, *Phys. Z.*, 1928, t. 29, p. 658.

chlorobenzène et de la quinoléine et trouve qu'il croît parallèlement à l'augmentation du moment dipolaire.

Berger ⁽¹⁹⁾ constate que dans le cas des produits monosubstitués et des produits isomères disubstitués du benzène, il existe une proportionnalité approximative entre le degré d'association et le moment dipolaire, mais, en général, il n'y a pas de relation simple.

Williams ⁽²⁰⁾ d'une part, et Bury ⁽²¹⁾ d'autre part, trouvent que la règle de Rolinski ne se vérifie pas. Des substances possédant des moments dipolaires prononcés tels que CHCl^3 , CHBr^3 , phénol, ne montrent aucune association dans le benzène. Par contre, le sulfure de carbone qui n'a pas de moment, s'associe de façon appréciable.

On a trouvé ⁽²²⁾ que les moments des tétrachlorures de titane et d'étain sont pratiquement nuls en milieu de tétrachlorure de carbone. La détermination du moment de Cl^4Sn dans le benzène conduit cependant à la valeur de $0,8 \cdot 10^{-18}$ u. e. s. ; on l'attribue à la formation d'un complexe avec une ou deux molécules de benzène. L'apparition d'un moment est expliquée par le fait que le composé symétrique est devenu dissymétrique. La formation de ces complexes aurait donc lieu à partir de deux constituants non polaires.

Dans un exemple particulièrement intéressant, Van Arkel et de Boer ⁽²³⁾ ont montré que la comparaison des valeurs absolues des moments permanents est très souvent insuffisante pour expliquer les stabilités relatives des complexes. Le moment électrique permanent de l'eau étant plus grand que celui de l'ammoniac, on devrait s'attendre à ce que les hydrates soient toujours, c'est-à-dire pour n'importe quel ion central, plus stables que les ammoniacates, et que tous les composés ammoniacaux donnent avec de l'eau l'hydrate ou l'hydroxyde avec libération d'ammoniac. L'expérience montre que ce n'est pas toujours le cas et qu'il peut exister des ammoniacates stables vis-à-vis de l'eau. La cause est à chercher vraisemblablement dans la polarisabilité plus grande de la molécule d'ammoniac

(19) G. BERGER, *Z. Phys. Chem.*, 1933, (B), t. 22, p. 283.

(20) J. WILLIAMS, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 1928, t. 14, p. 932.

(21) C.-R. BURY et H.-O. JENKINS, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 688.

(22) H. ULICH, E. ERTHÉL et W. NESPITAL, *Z. Phys. Chem.*, 1932, (B), t. 17, p. 369.

(23) A.-E. VAN ARKEL et J.-H. DE BOER, *Chem. Bindung*, p. 169, Leipzig, 1931.

pouvant conduire lors de la formation du complexe à un moment induit plus grand que celui de l'eau.

L'aptitude à former des composés d'addition ne dépend pas uniquement des valeurs du moment électrique de chacune des molécules en présence, considérée isolément. Par la création des moments induits, l'influence réciproque des dipôles des constituants peut devenir le facteur prépondérant. Le volume des constituants et la répartition des dipôles partiels sont probablement aussi, des facteurs de grande importance.

Au cours de notre étude sur l'aptitude de certaines molécules à former des composés d'addition, nous aurons l'occasion de souligner, dans plusieurs cas, le rôle du moment dipolaire permanent d'un des constituants dans la formation de ces composés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans la plupart des cas examinés dans cette étude, nous avons suivi un mode opératoire déterminé par les propriétés des corps à mettre en réaction et par la marche de cette dernière.

Nous avons opéré en milieu rigoureusement anhydre en n'utilisant que des produits dont la pureté a été vérifiée, soit par distillation, soit par des cristallisations successives. Certaines de ces réactions s'accompagnent d'effets thermiques appréciables. Pour éviter les modifications pouvant en être la conséquence dans la structure du produit d'addition, nous avons toujours pris soin de refroidir les solutions avant de les mettre en présence. La plupart du temps, nous nous sommes contentés de recourir au mélange de glace et de sel, mais parfois nous avons dû employer celui de neige carbonique et d'acétone.

En règle générale, les deux composants moléculaires ont été dissous séparément, en ayant soin de mettre en jeu plusieurs molécules d'une base organique pour une seule molécule du produit servant de support ; nous opérions ainsi afin de parvenir à la configuration de saturation maximum. Souvent, du reste, les proportions choisies furent déterminées par tâtonnement, en utilisant comme guide les résultats de dosage des produits obtenus.

Aussi souvent que possible, nous avons employé le chloroforme comme solvant, pour bénéficier de son inertie chimique et de son grand pouvoir dissolvant pour l'hexaméthylènetétramine, base que nous avons généralement utilisée. Dans quelques cas plus rares

cependant, l'alcool absolu ou l'éther se sont révélés nettement plus favorables.

Le produit d'addition s'obtient presque toujours par une réaction instantanée, lors du mélange des solutions contenant chacune l'un des composants moléculaires.

Mis au contact de l'eau, les produits formés s'y dissolvent presque toujours en subissant une forte altération. Par contre, ils sont, en général, très peu solubles dans le solvant des composants. Cette faible solubilité ne nous a permis que rarement de procéder à leur purification par cristallisation. Il est cependant possible de remédier à cet inconvénient en ayant soin de les préparer en solution suffisamment diluée et d'opérer leur mélange sous une vive agitation. En outre, nous n'avons jamais omis de les laver avec du solvant frais après l'essorage.

Nous insistons sur le fait que la grande sensibilité à l'humidité de la plupart d'entre eux constitue une cause susceptible d'en altérer la composition, et pour cette raison on conçoit aisément que les résultats de certains dosages puissent présenter de petites divergences avec les valeurs exigées par la formule proposée.

Nous pensons que tous ces produits, correspondant à une composition chimique fixe, caractérisent l'aptitude réactionnelle des molécules mises en présence.

CHAPITRE PREMIER

Halogénures métalloïdiques et métalliques

Cette étude a été étendue aux trois groupes de produits suivants :

- 1) Halogénures trivalents et pentavalents ;
- 2) Chlorures tétravalents ;
- 3) Chlorures de glucinium et d'aluminium.

La solubilité de ces composés dans les solvants organiques en rend la manipulation facile ; d'autre part, leur aptitude à provoquer des condensations de molécules non saturées ou d'exalter l'aptitude réactionnelle de molécules saturées, permet d'attendre des produits d'addition caractéristiques avec la base utilisée. La grande inertie chimique de l'hexaméthylènetétramine à basse température conduit à supposer qu'elle conservera son intégrité moléculaire sous l'action de ces chlorures, tout en donnant des produits d'addition dont la composition serait déterminée par la structure du chlorure.

On peut en effet s'attendre à une variation du nombre de molécules de base, parallèlement à la symétrie moléculaire du chlorure et à la grandeur de son moment dipolaire. En particulier, un travail de Bergmann et Engel ⁽¹⁾ permettra de préciser ce point, grâce à la publication des valeurs du moment dipolaire d'un certain nombre de ces chlorures.

(1) E. BERGMANN et L. ENGEL, *Z. Phys. Chem.*, 1931, (B), t. 13, p. 237.

1) HALOGÉNURES TRIVALENTS ET PENTAVALENTS

a) *Trichlorure de phosphore*

En solution chloroformique, la réaction conduit à un produit dont la forme cristalline est mal accusée ; l'expérience a montré qu'il était avantageux, dans ce cas, de recourir à l'emploi d'alcool absolu comme solvant. Le mode opératoire a été le suivant :

On mélange à froid une solution de 180 cm³ d'alcool contenant 5 g. d'hexaméthylènetétramine avec 0,5 g. de chlorure de phosphore dissous dans 10 cm³ d'alcool. Ces proportions correspondent à 9 molécules de base pour une molécule de chlorure. Il se forme presque instantanément un précipité blanc, très nettement cristallin.

Le poids de matière obtenue s'élève à 1,8 g. correspondant à la transformation presque complète du chlorure en produit d'addition, comme le montre d'ailleurs la teneur négligeable en chlorure et phosphore de l'alcool de filtration.

Par chauffage au tube Thiele, ce produit d'addition prend une teinte jaunâtre vers 198°, puis fond vers 201° en se décomposant peu après.

L'analyse du produit a donné les résultats suivants :

Dosage de chlorure (Volhard) :

Subst. = 0,2577 g., Vol. NO³Ag n/10 = 12,24 cm³, % Cl = 19,6.

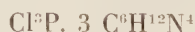
Dosage de ClP (Iodométrie). — On neutralise la solution aqueuse par du bicarbonate de sodium. On l'abandonne ensuite pendant 2 heures avec de l'iode en excès qu'on dose en retour.

Subst. = 0,3542 g., Vol. I² n/10 = 13,40 cm³, % Cl³P = 26,0.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1130 g., V_{N²} (0°, 760 mm. Hg.) = 28,0 cm³, % N = 31,0.

Ces résultats conduisent à la formule :



exigeant : 19,1 % Cl, 24,6 % Cl³P et 30,1 % N.

Oxychlorure de phosphore. — Nous avons fait plusieurs tentatives pour obtenir en solution chloroformique le produit d'addition correspondant à

l'oxychlorure de phosphore. Ici également, une réaction immédiate conduit à un produit blanc, mais sa composition trahit une altération de la base. Le dosage de phosphore par la méthode de Lorenz ne permet de trouver, dans les cas les meilleurs, que 60 % de la quantité exigée par la teneur en chlorure présente dans le produit d'addition. Si l'on a recours à un refroidissement intensif par la neige carbonique, la réaction ne se produit pas ; elle se déclenche par réchauffement vers -20° sans que le ralentissement de l'action du chlorure permette d'éviter cette transformation secondaire.

b) *Trichlorure d'arsenic*

La formation de composés d'addition de ce chlorure avec les bases organiques a déjà été observée par Gibson et ses collaborateurs ⁽²⁾ qui ont isolé, en utilisant le chlorobenzène comme solvant, les deux produits suivants :



Le chlorure d'arsenic employé dans nos essais a été préparé au laboratoire et rectifié très soigneusement.

Les solutions génératrices du complexe ont présenté les compositions suivantes : 5 g. d'hexaméthylènetétramine dissous dans 50 cm³ de chloroforme et 0,5 g. de trichlorure d'arsenic dissous dans 10 cm³ d'éther anhydre. Ces poids correspondent à la mise en jeu de 6 molécules d'hexaméthylènetétramine pour 1 molécule de chlorure d'arsenic. Au moment de leur mélange à froid, il apparaît un produit blanc qui se dissout presque entièrement par agitation. Par concentration sous vide jusqu'à réduction aux 2/3 du volume initial, on peut isoler un produit blanc en fines aiguilles donnant à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de chlorure (Volhard) :

Subst. = 0,3193 g., Vol. NO^3Ag n/10 = 15,6 cm³, % Cl = 17,3.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,2110 g., V_{N_2} (0° , 760 mm. Hg.) = 46,5 cm³, % N = 27,6.

(2) C.-S. GIBSON, J.-D. JOHNSON et D.-C. VINING, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1710.

La formule correspondante est :



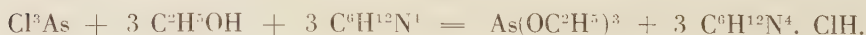
qui exige : 17,7 % Cl et 27,9 % N.

Par chauffage au tube Thiele, ce produit devient jaune vers 195° et fond en se décomposant à 197-198°.

En présence d'alcool éthylique absolu, ce chlorure se comporte d'une façon très différente du chlorure de phosphore. Dans les essais où cet alcool fut utilisé comme solvant, il apparut immédiatement un précipité blanc en aiguilles que le dosage de chlorure permit d'identifier comme étant du chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine, d'ailleurs exempt d'arsenic. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Une solution de 5 g. d'hexaméthylènetétramine dans 200 cm³ d'alcool absolu, refroidie vers 0°, est traitée par une solution de 10 cm³ du même solvant contenant 1,1 g. de trichlorure d'arsenic et refroidie vers -12°. Le rapport moléculaire des composants est 1 : 6, soit 6 molécules de base pour une molécule de chlorure. Les échantillons de ce dernier se trouvaient dans des ampoules scellées qui ont été brisées au sein de l'alcool froid juste avant le mélange des solutions. Le rendement en chlorhydrate essoré immédiatement après représente 94 % environ de la quantité théorique.

La réaction s'interprète aisément par la mobilité de l'atome d'hydrogène de la fonction alcool ; l'éthanol se trouve transformé en arsenite d'éthyle avec une rapidité extrême. Par suite de l'insolubilité du chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine dans l'alcool employé comme solvant, la transformation devient totale. Elle peut se représenter par le schéma suivant :



Cette méthode d'éthérisation s'étend également au cas du cyclohexanol comme le prouve l'essai suivant :

Une solution de 5 g. d'hexaméthylènetétramine (3 mol.) dans 50 cm³ de chloroforme est additionnée de 3,6 g. de cyclohexanol

(3) Récemment, E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, (5), t. 2, p. 1365, a décrit très sommairement l'obtention du même composé d'addition (?) en solution alcoolique. Voir également notre note, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, (4), t. 51, p. 1104.

(3 mol.). On ajoute alors 2,2 g. de chlorure d'arsenic. Il apparaît immédiatement un précipité blanc formé par un mélange de chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine et de la combinaison d'addition. On essore aussitôt et il se forme encore dans le filtrat une quantité abondante de chlorhydrate pur.

c) *Trichlorure d'antimoine*

Quelques combinaisons d'addition de ce chlorure avec des bases ont déjà été décrites : Schiff ⁽⁴⁾, notamment, a obtenu avec l'aniline le produit : $\text{Cl}^3\text{Sb} \cdot 3 \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$; Duff et Bills ⁽⁵⁾, étudiant l'action du chlorure d'antimoine sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique, sont parvenus à la combinaison : $\text{Cl}^3\text{Sb} \cdot 3 \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$. La description du mode opératoire de ces deux derniers auteurs étant fort succincte, nous nous sommes proposés de reprendre l'étude de cette action. Le chlorure d'antimoine utilisé a été soigneusement purifié par plusieurs distillations.

Après avoir vérifié que sa solution dans l'alcool absolu ne donne pas de chlorhydrate en présence d'hexaméthylènetétramine, nous avons employé les solutions suivantes :

5 g. d'hexaméthylènetétramine dissous dans 200 cm³ d'alcool et 0,9 g. Cl^3Sb dans 10 cm³ du même solvant. Ces proportions correspondent à 9 molécules de base pour une de chlorure. Le mélange est effectué après avoir refroidi les deux solutions vers 5° C. Il se forme immédiatement un précipité en fines aiguilles.

Son point de fusion mesuré avec l'appareil de Thiele est compris entre 203 et 204° C. ; au delà de cette température le produit se décompose.

La formule a été établie d'après les résultats du dosage d'azote et du dosage iodométrique du trichlorure d'antimoine.

Dosage de Cl^3Sb (Iodométrie) :

Subst. = 0,2995 g., Vol. I² n/10 = 9,36 cm³, % Cl^3Sb = 35,6.

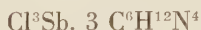
Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1289 g., V_{N_2} (0°, 760 mm. Hg.) = 27,0, % N = 26,2.

(4) H. SCHIFF, *Comptes Rendus*, 1863, t. 56, p. 1095.

(5) J.-C. DUFF et E.-F. BILLS, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 411.

Ces valeurs conduisent à la formule :



qui exige : 35,2 % Cl^3Sb et 25,9 % N.

Ces résultats confirment donc l'existence du composé décrit par Duff et Bills et démontrent qu'il ne se forme pas de composé plus riche en hexaméthylènetétramine.

d) *Trichlorure de bismuth*

L'aptitude de ce chlorure à donner des combinaisons d'addition a été déjà signalée par Hauser et Vanino ⁽⁶⁾ qui ont obtenu le produit $2 \text{ Cl}^3\text{Bi. } 3 \text{ Pyridine}$. Plus récemment, Duff et Bills ⁽⁷⁾ ont décrit la combinaison $\text{Cl}^3\text{Bi. C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$ obtenue en solution alcoolique. Nous avons repris cette question dans le but de parvenir à des combinaisons plus riches en hexaméthylènetétramine.

Le chlorure de bismuth utilisé a été préparé par action du chlore sur le bismuth à haute température : le produit obtenu, purifié par sublimation sous vide, prit la forme d'une croûte blanche cristalline.

Le produit d'addition s'obtient par mélange des solutions formées, l'une par 2,2 g. de chlorure de bismuth dans 25 cm³ d'éther anhydre et l'autre par 5 g. d'hexaméthylènetétramine dissous dans 60 cm³ de chloroforme. Chacune d'elles a été refroidie au préalable au-dessous de 0°. Les proportions utilisées correspondent à la mise en œuvre de 5 molécules d'hexaméthylènetétramine pour une molécule de chlorure de bismuth. Il se forme immédiatement un produit blanc.

Chauffé au tube Thiele, on observe un jaunissement vers 185° et une décomposition vers 210-212°, donnant une masse noire.

Pour établir la formule, nous avons dosé le chlorure et l'azote comme précédemment.

(6) O. HAUSER et L. VANINO, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1903, t. 36, p. 3682.

(7) *Loc. cit.*

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,3363 g., Vol. $\text{NO}^{\text{e}}\text{Ag n}/10 = 13,4 \text{ cm}^3$, % Cl = 14,1.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,2870 g., $V_{\text{N}_2} (0^\circ, 760 \text{ mm. Hg.}) = 51,4 \text{ cm}^3$, % N = 22,4.

La formule du composé est :



exigeant : 14,5 % Cl et 22,8 % N.

Les résultats obtenus avec les chlorures métalloïdiques trivalents démontrent qu'il existe un type uniforme de composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine indépendant de l'augmentation du caractère métallique de l'élément chloré, de formule :



Pour un certain nombre de ces chlorures, Bergmann et Engel ⁽⁸⁾ ont donné les valeurs suivantes du moment dipolaire :

Moment dipolaire $\text{Cl}^3\text{P} = 0,8. 10^{-18} \text{ u. e. s.}$

» » $\text{Cl}^3\text{As} = 1,97 \text{ » »}$

» » $\text{Cl}^3\text{Sb} = 4,11 \text{ » »}$

Les variations de ces valeurs sont suffisamment grandes pour laisser espérer l'observation d'une influence spécifique de la polarisation moléculaire sur la composition du produit d'addition. Cependant, l'examen de la structure du complexe montre, par l'uniformité du type obtenu, que cette propriété n'exerce pas l'influence attendue. Il semble bien que l'uniformité du type de ces composés résulte uniquement de la symétrie du chlorure.

e) *Tribromure d'arsenic*

L'étude de la réaction de ce bromure avec l'hexaméthylènetétramine présente l'intérêt de fournir une donnée importante pour la mise en évidence des facteurs déterminant la formation des composés d'addition. En effet, Bergmann et Engel assignent à Br^3As

(8) *Loc. cit.*

un moment dipolaire s'élevant à la valeur de $1,66 \cdot 10^{-18}$ u. e. s., soit d'environ 10 % plus faible que celle du chlorure. En outre, l'augmentation de volume permet d'attendre une modification des forces pouvant solliciter les molécules de base. On pourrait donc espérer obtenir un type de combinaison à rapport moléculaire différent.

Nous avons opéré dans des conditions analogues à celles adoptées pour l'étude de l'action du chlorure d'arsenic. 5 g. d'hexaméthylènetétramine sont dissous dans 50 cm³ de chloroforme et 1 g. de bromure d'arsenic dans 10 cm³ d'éther anhydre. Après refroidissement de ces deux solutions à -10° , on les mélange en agitant vivement de façon à dissiper rapidement la chaleur de réaction. Si on ne prend pas cette précaution, on ne parvient qu'à un produit altéré. La réaction est instantanée et donne un produit blanc insoluble dans les solvants employés. Son poids correspond à la transformation totale du bromure d'arsenic. En effet, pour 1 g. Br³As, nous avons obtenu 2,2 g. de la combinaison d'addition. Son point de fusion pris avec l'appareil de Thiele est de 198° ; au delà, il y a décomposition.

L'analyse a donné les résultats suivants :

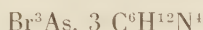
Dosage de bromure (Hydrolyse par l'acide sulfurique dilué à reflux et titrage argentométrique) :

Subst. = 0,3960 g., Vol. NO³Ag n/10 = 16,2, % Br = 32,7.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1810 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 33,7 cm³, % N = 23,3.

Ces valeurs conduisent à la composition :



exigeant : 32,6 % Br et 22,9 % N.

Tribromure de phosphore. — Avec le tribromure de phosphore une réaction très vive se produit amenant la formation instantanée d'un produit blanc insoluble, d'un point de décomposition voisin de 195° C. Le refroidissement des produits, participant à la réaction, à -30° , ne modifie pas d'une façon visible la vivacité de la transformation. L'analyse du produit donne les valeurs suivantes : % Br = 37,5 et % N = 22,5. La combinaison Br³P. 3 C⁶H¹²N⁴ exige : 34,7 % Br et 24,3 % N.

La combinaison analysée est donc vraisemblablement du même type que

celle qui fut isolée avec le bromure d'arsenic. Sa composition est, sans doute, modifiée par la présence de produits d'altération de la base sous l'action de la chaleur accompagnant la réaction.

L'évolution des mélanges en solution chloroformique de l'hexaméthylènetétramine avec les bromures d'arsenic et de phosphore met en évidence une fois de plus le peu d'influence de la grandeur du moment dipolaire sur la composition du produit d'addition.

f) *Pentachlorure d'antimoine*

Le moment dipolaire de ce chlorure a une valeur de $1,4 \cdot 10^{-18}$ u. e. s. Grâce à leurs mesures, Bergmann et Engel ⁽⁹⁾ proposent de représenter le trichlorure d'antimoine par une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome métallique, et le pentachlorure par une pyramide à base carrée dont les 5 sommets sont occupés par les atomes de l'halogène, l'antimoine se trouvant à l'intérieur. Pour ces deux chlorures on pourrait s'attendre à des types de produits d'addition différents, comme semblent le confirmer les résultats obtenus par Duff et Bills ⁽¹⁰⁾ qui ont décrit le produit $\text{Cl}^5\text{Sb} \cdot 6 \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$.

Nous nous sommes proposés de reprendre cette question, mais nous n'avons pu isoler que la combinaison $\text{Cl}^5\text{Sb} \cdot 3 \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$; d'après ce résultat on peut admettre que le défaut de saturation coordinative de l'antimoine est le même à l'état trivalent qu'à l'état pentavalent.

Les conditions expérimentales choisies pour parvenir à cette combinaison ont été très voisines de celles de Duff et Bills. Nous avons employé l'alcool absolu, car les essais effectués en solution chloroformique ont conduit à des produits très difficiles à filtrer et par conséquent se prêtant mal au lavage.

Le pentachlorure d'antimoine employé a été purifié par distillation sous vide et les proportions du mélange ont atteint 6,5 molécules de base par molécule de chlorure. La réaction est instan-

(9) *Loc. cit.*

(10) *Loc. cit.*

tanée et donne un produit jaune clair qui a été essoré immédiatement après mélange des réactifs. L'examen qualitatif a montré que le produit obtenu contient de l'antimoine et qu'il est pratiquement exempt de chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine.

Au tube Thiele, on observe une coloration brune du produit vers 200° et une fusion accompagnée de décomposition vers 205°.

Les dosages du chlorure et de l'azote ont donné les résultats suivants :

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,3136 g., Pds ClAg = 0,3164 g., % Cl = 24,9.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,1670 g., V_{N_2} (0°, 760 mm. Hg.) = 32,9 cm³, % N = 24,6.

Ces résultats conduisent à la formule :



qui exige : 24,6 % Cl et 23,35 % N.

2) CHLORURES TÉTRAVALENTS

Nous avons examiné les chlorures suivants : Cl^4Si , Cl^3HSi , Cl^4Ti et Cl^4Sn ⁽¹¹⁾.

Bergmann et Engel ⁽¹²⁾ attribuent aux tétrachlorures de silicium et de titane la configuration tétraédrique régulière par suite de l'absence de polarisation moléculaire ; au centre se trouverait l'atome de Si ou de Ti. Par contre, le chlorure stannique, dont le moment dipolaire s'élève à $0,8 \cdot 10^{-18}$ u. e. s., posséderait une configuration pyramidale à base carrée, l'atome Sn occupant le sommet.

D'autre part, le chlorure d'étain présente, à un degré élevé, la

(11) Le tétrachlorure de carbone dont le moment dipolaire est nul et dont le défaut d'aptitude à provoquer des condensations de molécules non saturées est bien connu, ne donne pas de composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine.

(12) *Loc. cit.*

propriété de provoquer la condensation des molécules organiques non saturées. Ceci fait prévoir l'obtention de composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine.

Les recherches bibliographiques ont montré que plusieurs composés de cette classe ont déjà été signalés. Duff et Bills ⁽¹³⁾ ont obtenu en solution alcoolique la combinaison Cl^4Sn . $4 \text{ C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$. Scagliarini ⁽¹⁴⁾ a décrit, d'autre part, un certain nombre de produits d'addition dans la molécule desquels figurent en outre des dérivés halogénés de carbone dont voici quelques exemples :



Avec les iodures et bromures d'étain, le même auteur a obtenu :



Nous nous sommes proposés de parvenir à des produits plus simples et correspondants à ceux que nous avons obtenus avec les chlorures trivalents. Quant au mode opératoire, il a été le même que dans les essais précédents.

a) *Tétrachlorure de silicium et silicochloroforme*

Ces composés chlorés n'ont donné aucun produit d'addition avec l'hexaméthylènetétramine. Au bout de quelques heures cependant, l'humidité de l'air provoque l'apparition d'un précipité peu abondant qui n'est autre chose que le chlorhydrate de la base.

b) *Tétrachlorure de titane*

Ce chlorure a été purifié par distillation et conservé dans des ampoules scellées. Celles-ci sont brisées au sein du chloroforme refroidi, afin de préparer la solution à mettre en réaction. La base

(13) *Loc. cit.*

(14) G. SCAGLIARINI et E. BRASI, *Atti R. Acad.*, 1925, (6), t. 2, p. 269 ; G. SCAGLIARINI et M. MONTI, *Atti R. Acad.*, 1926, (6), t. 4, p. 210.

est aussi utilisée à l'état de dissolution dans ce même solvant. Le mélange correspondant n'est effectué qu'après abaissement de la température au-dessous de 0°. Les proportions choisies correspondent à la mise en jeu de 6 molécules de base par molécule de chlorure.

La réaction est immédiate et donne une poudre microcristalline légèrement colorée en violet par suite, vraisemblablement, d'une réaction secondaire.

Pour établir la formule, nous avons dosé successivement le chlorure total après hydrolyse, l'acide titanique et l'azote total.

Nous sommes parvenus aux résultats suivants :

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,2200 g., Vol. NO^3Ag $n/10$ = 15,8 cm³, % Cl = 25,5.

Dosage de titane :

Subst. = 0,4025 g., Pds TiO^2 = 0,0582 g., % Ti = 8,7.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1350 g., V_{N_2} (0°, 760 mm. Hg.) = 26,4 cm³, % N = 24,45.

La formule devient :



qui exige : 26,25 % Cl, 8,9 % Ti et 25,9 % N.

L'échantillon analysé est légèrement plus pauvre en base et en Cl^4Ti que ne l'exige la formule proposée. Cette divergence doit être attribuée, sans doute, à l'hygroscopicité du produit.

Nous avons également essayé l'emploi d'alcool absolu comme solvant, mais il ne se produit, dans ce cas, qu'une éthérification immédiate donnant, d'une part, l'éther éthylique de l'acide titanique et, d'autre part, le monochlorhydrate de la base.

c) *Tétrachlorure d'étain*

De nombreuses combinaisons d'addition des dérivés halogénés stanniques ont déjà été décrites. Hieber ⁽¹⁵⁾ s'est proposé d'expliquer

(15) W. HIEBER, R. BECKER et R. WAGNER, *Lieb. Ann.*, 1925, t. 444, p. 249.

la localisation des liaisons du tétrachlorure avec les molécules non saturées, à l'aide de la structure des produits d'addition obtenus avec l'éther éthylique de l'acide éthylènetétracarbone. La composition de ces produits est assez simple et peut varier de 1 à 2 molécules d'éther-sel par molécule de chlorure. Avec les diamines aromatiques, le même auteur parvient à un type uniforme, caractérisé par 2 molécules de base pour 1 molécule de chlorure. Avec le tétraïodure d'étain et les bases aromatiques primaires ou la pyridine, Cooper et Wardlaw ⁽¹⁶⁾ ont obtenu des composés stables dont la formule est du type : I^4Sn . 2,5 R ou $R = \text{aniline, pyridine, etc.}$

Pour nos essais, nous avons opéré dans les conditions suivantes :

La solution d'hexaméthylènetétramine, obtenue en dissolvant 5 g. dans 50 cm³ de chloroforme, est additionnée, après refroidissement vers 0°, de 10 cm³ de ce même solvant contenant 1 g. de tétrachlorure d'étain. Ces proportions correspondent à environ 1 molécule de chlorure pour 9 molécules de base. Une réaction immédiate donne un produit microcristallin tout à fait blanc qui, chauffé au tube Thiele, se décompose vers 201°.

Les dosages de chlorure et d'étain ont donné les valeurs suivantes :

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,2607 g., Vol. NO^3Ag n/10 = 17,2 cm³, % Cl = 23,4.

Dosage d'étain :

Subst. = 0,6336 g., Pds SnO^2 = 0,1563 g., % Sn = 19,4.

conduisant à la formule :



qui exige : 23,2 % Cl et 19,4 % Sn.

Ce produit diffère donc bien de celui obtenu par Duff et Bills en solution alcoolique et auquel les auteurs ont assigné la formule $Cl^4Sn. 4 C^6H^{12}N^4$. Les essais que nous avons tentés, aussi bien avec le chlorure qu'avec le bromure d'étain, en employant l'alcool absolu, nous ont donné des résultats conformes à la réaction d'alcoolyse du tétrahalogénure. Nous avons opéré dans des conditions identiques à

(16) A.-J. COOPER et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1141.

celles adoptées pour le chlorure d'arsenic. Nous avons obtenu du chlorhydrate (20,0 % ClH au lieu de 20,7 %) ou du bromhydrate (36,1 % BrH au lieu de 36,7 %) d'hexaméthylènetétramine presque purs, exempts d'ailleurs d'étain, avec des rendements en matière correspondant à une transformation pratiquement complète. Par conséquent, la combinaison décrite par les auteurs cités plus haut paraît être douteuse.

Les résultats obtenus dans l'étude des chlorures de titane et d'étain mettent clairement en évidence que le seul fait de l'existence initiale d'un moment dipolaire dans la molécule de chlorure ne conduit pas nécessairement à la possibilité de formation de produits d'addition. La témérité de cette affirmation se révèle surtout dans le cas du chlorure de titane ; Bergmann et Engel ont trouvé, en effet, que la valeur de son moment est nulle, alors qu'on obtient avec l'hexaméthylènetétramine une combinaison d'addition du même type qu'avec le chlorure stannique. Par contre, les tétrachlorures de carbone et de silicium, dont les moments dipolaires sont nuls, ne donnent pas de produits d'addition avec cette base. Il y aurait donc, outre le moment dipolaire initial, d'autres propriétés physiques de la molécule de chlorure susceptibles d'influer sur l'obtention de ces produits. D'ailleurs, on peut concevoir que l'intensité du moment dipolaire subit une modification par la déformation de la molécule résultant de l'action polarisante de la base. Celle-ci est même susceptible de faire apparaître un moment dipolaire dans la molécule du chlorure, si la mobilité de ses charges électrostatiques est suffisante. Il faut attribuer vraisemblablement à cette propriété une grande importance dans la formation des produits d'addition.

3) CHLORURES DE GLUCINIUM ET D'ALUMINIUM

Ces chlorures présentent, à la différence de ceux que nous avons examinés jusqu'à présent, un caractère salin nettement accusé. Cependant, leur volatilité les apparente encore aux chlorures métalloïdiques. Ce double caractère donne un intérêt particulier à l'examen de leur comportement vis-à-vis de l'hexaméthylènetétramine.

a) *Chlorure de glucinium*

Son obtention à l'état anhydre est assez facile en utilisant la méthode de chloruration de la glucine par le tétrachlorure de carbone décrite par Matignon et Piettre⁽¹⁷⁾. Les petites quantités de sel anhydre nécessaires à nos essais ont été préparées en utilisant le dispositif suivant :

Un tube en verre est divisé en trois parties par deux étranglements. La première partie, chauffée au rouge, sert de chambre de réaction et contient la glucine dispersée sur la plus grande surface possible. La partie délimitée par les deux étranglements sert de chambre de condensation du chlorure entraîné par un courant de vapeur de tétrachlorure. Par un réglage approprié du chauffage, on obtient rapidement, dans cette partie, une croûte épaisse de chlorure de glucinium pratiquement exempt d'hexachloréthane. On le conserve à l'abri de l'humidité en étirant complètement les extrémités de cette chambre de condensation. Pour éviter l'hydrolyse en le manipulant à l'air, on en prépare une solution dans l'éther anhydre dans lequel il se dissout facilement ; pour cela on le maintient sous l'éther pendant l'ouverture des deux extrémités. La concentration du chlorure est déterminée par dosage argentométrique de la solution.

La préparation du produit d'addition s'effectue dès lors en mélangeant à un volume connu de cette solution éthérée, une solution de la base dans le chloroforme. Les proportions mises en jeu ont atteint 4 molécules de base pour une de chlorure. La réaction est immédiate et donne un précipité blanc cristallin dont le poids correspond à une transformation pratiquement totale du chlorure de glucinium.

Les dosages de chlorure, glucinium et azote ont donné les résultats suivants :

Dosage de chlorure (Volhard) :

Subst. = 0,3846 g., Vol. NO^3Ag n/10 = 20,95 cm³, % Cl = 19,3.

Dosage de glucinium :

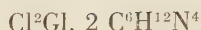
Subst. = 0,3420 g., Pds SO^4Gl = 0,0982 g., % Gl = 2,46.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1500 g., V_{N_2} (0°, 760 mm. Hg.) = 36,6 cm³, % N = 30,5.

(17) C. MATIGNON et M. PIETTRE, *Comptes Rendus*, 1927, t. 184, p. 853.

La formule du produit est :



exigeant : Cl = 19,7 %, Gl = 2,5 % et N = 31,1 %.

Par chauffage au tube Thiele, on observe une décomposition du produit vers 204°-206°.

La dissolution du chlorure de glucinium dans l'éther éthylique est exothermique et s'accompagne de la formation d'un produit d'addition de la forme $\text{Cl}^2\text{Gl. } 2 \text{ C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ ⁽¹⁸⁾. La réaction avec l'hexaméthylènetétramine déplace cependant la totalité de l'éther combiné au chlorure et devient tout à fait identique à celle ayant conduit Fricke ⁽¹⁹⁾ à l'obtention de nombreux composés d'addition avec les amines primaires et les nitriles. Parmi ces derniers, le type de combinaison le plus fréquent est aussi caractérisé par la présence de deux molécules de base pour une de chlorure.

D'autre part, en solution alcoolique, la mobilité de l'atome d'hydrogène de la fonction alcool provoque l'apparition instantanée de chlorhydrate d'hexaméthylènetétramine.

b) Chlorure d'aluminium

Le chlorure d'aluminium utilisé a été préparé par action de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre sur des tournures d'aluminium. Le produit sublimé obtenu est dissous dans l'éther et la concentration de la solution ainsi obtenue est déterminée par dosage argentométrique.

Le produit d'addition se forme en mélangeant la base dissoute dans le chloroforme à cette solution éthérée de chlorure. Les proportions utilisées ont été les suivantes : 1 g. Cl^3Al dissous dans 22 cm³ d'éther pour 4,2 g. de base dans 50 cm³ de chloroforme correspondant à 4 molécules de cette dernière pour une de chlorure.

Il apparaît immédiatement un précipité blanc pulvérulent.

(18) A. ATTERBERG, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1876, t. 9, p. 856.

(19) R. FRICKE et F. RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Chem.*, 1925, t. 146, p. 103 ; R. FRICKE et O. RODE, *Z. anorg. Chem.*, 1926, t. 152, p. 347 ; R. FRICKE et L. HAVESTADT, *Z. anorg. Chem.*, 1925, t. 146, p. 125.

Après l'avoir abandonné quelques minutes à basse température, on procède à l'essorage. On constate cependant la présence d'une quantité notable de chlorure d'aluminium dans le filtrat.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,2032 g., Pds ClAg = 0,1600 g., % Cl = 19,5.

Dosage d'aluminium :

Subst. = 0,3464 g., Pds Al²O³ = 0,0313 g., % Al = 4,78.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1642 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 41,6 cm³, % N = 31,7.

conduisant à la formule :



qui exige : 19,2 % Cl, 4,87 % Al et 30,3 % N.

La transformation incomplète du chlorure d'aluminium en produit d'addition avec la base provient, sans doute, de la fixité de la molécule de l'éther qui conduit vraisemblablement à un équilibre limitant la substitution par l'hexaméthylènetétramine.

Un travail de Ulich et Nespital ⁽²⁰⁾ sur les produits d'addition des chlorures de glucinium et d'aluminium avec les amines primaires permet de caractériser les combinaisons du type : Cl³Gl.2 X où X représente la base, comme étant la forme normale correspondant à la structure tétraédrique.

Pour le chlorure d'aluminium, ces auteurs envisagent comme forme normale Cl³Al.X à laquelle peut également correspondre la structure tétraédrique. Néanmoins, il est légitime d'admettre la possibilité d'obtention d'autres types comme le rend vraisemblable l'existence de complexes salins du type de la cryolithe.

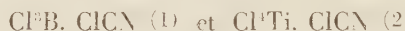
La combinaison obtenue avec l'hexaméthylènetétramine peut être considérée comme un cas particulier de cette saturation coordinative.

(20) H. ULICH et W. NESPITAL, *Z. angew. Chem.*, 1931, t. 37, p. 750.

CHAPITRE II

Halogéno - cyanures

L'existence de produits d'addition de ces dérivés avec un certain nombre de chlorures ou bromures métalloïdiques nous a conduit à penser qu'ils pourraient présenter encore cette propriété vis-à-vis de l'hexaméthylènetétramine. Le chlorure de cyanogène forme, en particulier, les composés suivants :



Oberhauser ⁽³⁾ a décrit la série suivante de composés obtenus à partir du bromure de cyanogène :



L'hétérogénéité moléculaire de ces dérivés du cyanogène peut être envisagée comme un des facteurs d'action efficace dans la formation des produits d'addition. Il n'existe pas de donnée numérique concernant leur moment dipolaire ; cependant, par suite de leur analogie de structure avec l'acide cyanhydrique, il est fort probable qu'ils constituent des molécules polarisées. L'étude du spectre de Raman ⁽⁴⁾ et des bandes d'absorption dans l'ultraviolet

(1) C.-A. MARTIUS, *Lieb. Ann.*, 1859, t. 109, p. 79.

(2) F. WOehler, *Lieb. Ann.*, 1850, t. 73, p. 220.

(3) F. OBERHAUSER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1927, t. 60, p. 1434.

(4) A. DADIEU, *Monatsh. Chem.*, 1931, t. 57, p. 437.

proche ⁽⁵⁾ ont définitivement démontré que l'acide cyanhydrique est formé de molécules à structure nitrilique. Cette dernière semble être également la seule permettant d'interpréter les propriétés optiques de ses dérivés halogénés ⁽⁶⁾.

L'aptitude du chlorure de cyanogène à former des produits d'addition avec les molécules organiques est attestée par l'existence de la combinaison :



D'autre part, par son action sur les bases tertiaires, le bromure de cyanogène donne des produits peu stables signalés par von Braun ⁽⁸⁾. Cette réaction, qui est surtout intéressante pour parvenir aux cyanamides disubstituées, peut se représenter par le schéma suivant :



Le produit d'addition du bromure de cyanogène et de la base tertiaire n'a pas été isolé à cause de son instabilité.

L'aptitude réactionnelle des halogéno-cyanures étant, en général, assez grande, nous avons cherché à la réduire en opérant à température très basse. Il semble que par ce moyen on empêche toute action sur l'hexaméthylènetétramine et ce n'est qu'au voisinage de la température ordinaire que la réaction se déclenche.

a) Chlorure de cyanogène

L'échantillon de chlorure de cyanogène a été préparé par la méthode de Zappi ⁽⁹⁾ et utilisé après avoir desséché soigneusement sa vapeur par passage sur Cl^2Ca .

(5) R.-M. BADGER et J.-L. BINDER, *Phys. Rev.*, 1931, (2), t. 37, p. 800.

(6) R.-M. BADGER et SHO-CHOW WOO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. 53, p. 2572.

(7) W. HENKE, *Lieb. Ann.*, 1858, t. 106, p. 280.

(8) J. v. BRAUN, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1900, t. 33, p. 1438.

(9) E.-V. ZAPPI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, (4), t. 47, p. 453.

A une solution de 5 g. de base dans 50 cm³ de chloroforme, on a ajouté 0,55 g. de chlorure de cyanogène dissous dans 10 cm³ du même solvant. Les proportions choisies correspondent à 4 molécules d'hexaméthylènetétramine pour 1 molécule de chlorure. Chaque solution a été refroidie au préalable dans la neige carbonique. Le mélange reste complètement limpide, mais, par réchauffement au voisinage de la température ordinaire, il apparaît un abondant précipité blanc.

Par chauffage au tube Thiele, ce produit se décompose vers 210°.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,3318 g., Pds ClAg = 0,2264 g., % Cl = 16,9.

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Subst. = 0,1984 g., Pds CO² = 0,3028 g., % C = 41,6.

Pds H²O = 0,0945 g., % H = 5,33.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,1490 g., V_{N₂}(0°, 760 mm. Hg.) = 39,8 cm³, % N = 33,8.

La composition du produit de réaction correspond à la formule :



qui exige : 17,6 % Cl, 41,7 % C, 6,0 % H et 34,7 % N.

b) Bromure de cyanogène

Nous avons tout d'abord étudié l'action de ce bromure sur des solutions d'hexaméthylènetétramine dans le chloroforme, refroidies par un mélange de glace et de sel. Les proportions choisies ont été les suivantes : 1,6 g. de bromure de cyanogène dans 10 cm³ de chloroforme et 5 g. d'hexaméthylènetétramine dans 50 cm³ du même solvant, soit une molécule de bromure pour quatre de la base. Les diverses expériences effectuées ont conduit, par une réaction presque instantanée, à des produits présentant des teneurs en azote variant de 27 à 30 %, tandis que celle du brome passait de 42 à 33,5 %.

Les produits sont blancs et insolubles dans le chloroforme. Par chauffage au tube Thiele, ils s'altèrent entre 180 et 190° pour se décomposer avec dégagement gazeux entre 200 et 210°. Par évapo-

ration du solvant, séparé par filtration, on obtient, en général, des produits collants, à côté de l'hexaméthylènetétramine inchangée. Dans ces conditions, l'action du bromure de cyanogène est donc trop énergique pour permettre l'obtention de produits de composition bien définie. Le produit d'addition moléculaire est souillé, sans doute, par ceux qui résultent de l'ouverture du cycle de la base.

Par contre, en ayant recours à un refroidissement plus intense comme dans le cas du chlorure de cyanogène, nous avons isolé, dans d'assez bonnes conditions, un produit dont la composition répond à un rapport moléculaire simple.

En effectuant le mélange à la température de -40° , il ne se produit pas de réaction et la solution reste parfaitement homogène. Ceci permet d'éviter les effets certainement néfastes d'une concentration locale élevée en bromure de cyanogène lors du mélange, comme cela arrive dans la solution refroidie seulement par le mélange de glace et de sel.

Nous avons procédé de la façon suivante :

La solution contenant 5 g. de base (5 mol.) dans 50 cm³ de chloroforme, est refroidie dans la neige carbonique. D'autre part, 0,75 g. BrCN (1 mol.) sont dissous dans 10 cm³ de ce même solvant. Après mélange effectué vers -40° , il n'y a pas de précipité, mais ce dernier apparaît graduellement par réchauffement.

Essoré et desséché sous vide, le produit fond en se décomposant vers 208° et donne à l'analyse les résultats suivants :

Dosage de brome : (Désagrégation en Carius avec mélange d'acide nitrique à 100 % et d'acide sulfurique monohydraté).

Subst. = 0,2175 g., Pds BrAg = 0,0661 g., % Br : 20,7.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1360 g., V_{N_2} (0° , 760 mm. Hg.) = 35,2 cm³, % N = 32,3.

La formule correspondante devient :



qui exige : 20,7 % Br et 32,6 % N.

c) Iodure de cyanogène

En ajoutant une solution d'iodure de cyanogène dans l'alcool absolu à la solution chloroformique d'hexaméthylènetétramine

refroidie à -10° ou à -50° , il ne se produit pas de précipité, mais au bout de quelques minutes, il apparaît une coloration jaune qui s'intensifie graduellement.

Par concentration du mélange sous vide, on observe la formation de produits colorés en brun foncé qui proviennent vraisemblablement de la dégradation du cycle de la base par l'iodure de cyanogène.

D'autre part, en essayant de provoquer la précipitation du produit d'addition par frottement des parois du récipient avec une baguette de verre, on ne modifie en rien l'évolution précédente et l'addition d'éther insolubilise une partie de la base.

Cet halogéno-cyanure est donc dénué de tout pouvoir de former des composés d'addition avec l'hexaméthylènetétramine, conséquence de sa trop grande aptitude réactionnelle.

Les composés obtenus avec le chlorure et le bromure de cyanogène sont, sans doute, du même type que ceux envisagés par von Braun dans l'action de ce bromure sur les amines tertiaires. Néanmoins, suivant l'aptitude particulière de la base à parfaire la saturation coordinative de l'halogéno-cyanure, on peut en concevoir d'autres types comme celui que nous avons obtenu avec le bromure. Cependant, dans le cas des dérivés du cyanogène, il est vraisemblable qu'il n'existe pas non plus de relation directe entre le moment dipolaire et l'aptitude à former des produits d'addition.

En effet, on aurait pu s'attendre à la formation d'un composé d'addition moléculaire entre l'acide cyanhydrique et l'hexaméthylènetétramine en solution chloroformique. Le moment dipolaire de l'acide cyanhydrique a la valeur de $2,65 \cdot 10^{-18}$ u. e. s. ⁽¹⁰⁾ et on sait, d'autre part, que l'action de ce dernier sur l'hexaméthylènetétramine en solution aqueuse conduit à l'iminoacétonitrile ⁽¹¹⁾. Nos essais pour aboutir à une combinaison moléculaire ont cependant échoué.

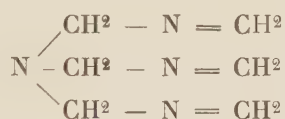
(10) O. WERNER, *Z. Phys. Chem.*, 1929, (B), N° 4, p. 374.

(11) W. ESCHWEILER, *Lieb. Ann.*, 1894, t. 278, p. 230.

CHAPITRE III

Acide chlorhydrique

L'action des acides minéraux sur l'hexaméthylènetétramine a fait déjà l'objet de plusieurs travaux. Leurs résultats ont été souvent invoqués comme arguments en faveur de la formule de constitution de cette base proposée par Loseken, Cambier et Brochet. Cette configuration en chaîne ouverte :



fait comprendre immédiatement la fixation facile d'une valence-gramme d'acide. D'autre part, l'aptitude réactionnelle de cette base semble s'interpréter d'une façon plus vraisemblable lorsqu'on a recours à une représentation tétraédrique où les sommets sont occupés par 4 atomes d'azote. La formation des sels monoacides, qui sont de règle, s'explique ici beaucoup plus difficilement. La symétrie du modèle fait en effet prévoir la fixation de 4 molécules d'acide monobasique.

Avec les acides minéraux, on a obtenu divers sels : le monochlorhydrate a été isolé par Butlerow ⁽¹⁾ par action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. L'acide sulfurique conduit dans ce même solvant à un sulfate acide et à un sulfate neutre,

(1) A. BUTLEROW, *Lieb. Ann.*, 1860, t. 115, p. 322.

comme l'ont montré Cambier et Brochet ⁽²⁾, Moschatos et Tollens ⁽³⁾ ont obtenu un dinitrate par action de l'acide nitrique concentré sur les solutions aqueuses et froides de la base.

Hartung ⁽⁴⁾ et plus tard R. Locquin ⁽⁵⁾, ont décrit la formation indirecte du monochlorhydrate par l'action de l'alcool sur le produit d'addition de l'hexaméthylènetétramine avec une molécule de chloracétate d'éthyle ou de méthyle.

Cambier et Brochet ⁽⁶⁾ ont, d'autre part, signalé la formation d'un dichlorhydrate. Malheureusement leur mémoire n'en indique pas le mode de préparation et ce dichlorhydrate n'est caractérisé que d'une façon indirecte par titrage acidimétrique. L'interprétation de ce dernier est basée sur le raisonnement suivant : les deux molécules d'acide chlorhydrique sont fixées d'une façon suffisamment différente pour qu'une solution aqueuse de ce sel permette d'en effectuer le dosage séparément en employant, d'une part, le méthylorange et, d'autre part, la phénolphthaléine. Or, le raisonnement en question ne peut guère conduire à des résultats probants, étant donné surtout qu'en contact de l'eau, les sels d'hexaméthylènetétramine subissent rapidement une hydrolyse notable par transformation en formol et sel d'ammonium.

Nous nous sommes proposés d'étudier la formation des composés les plus riches possibles en acide chlorhydrique.

Nous avons opéré en milieu rigoureusement anhydre pour éviter la formation de produits d'hydrolyse. En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux anhydre dans une solution chloroformique d'hexaméthylènetétramine, il y a formation immédiate d'un abondant précipité blanc présentant une composition voisine de 1,5 molécule d'acide chlorhydrique pour une molécule de base. En répétant la même opération à la température d'ébullition du solvant, ce rapport s'élève à 1,7. C'est une limite que nous n'avons pas pu dépasser, même en prolongeant l'action du courant gazeux pendant plusieurs heures. Une légère amélioration a été obtenue en ajoutant

(2) R. CAMBIER et A. BROCHET, *Bull. Soc. Chim. France*, 1895, (3), t. 13, p. 396

(3) H. MOSCHATOS et B. TOLLENS, *Lieb. Ann.*, 1892, t. 272, p. 273.

(4) L. HARTUNG, *J. prakt. Chem.*, 1892, t. 46, p. 3.

(5) R. LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1900, (3), t. 23, p. 660.

(6) *Loc. cit.*, p. 398.

une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre à une solution d'hexaméthylènetétramine dans le chloroforme. Le produit contient 1,8 molécule d'acide pour une molécule de base.

Les conditions dans lesquelles nous sommes parvenus à une combinaison contenant deux molécules d'acide ont été les suivantes :

25 cm³ d'alcool absolu refroidis par un mélange de glace et de sel ont été traités par l'acide chlorhydrique gazeux et sec jusqu'à obtention d'une augmentation de poids de 9 g.

On fait alors couler, goutte à goutte, en agitant vivement, une solution contenant 1,5 g. d'hexaméthylènetétramine dans 20 cm³ de chloroforme. Le produit blanc est, après essorage et lavage au chloroforme pur, abandonné quelques heures en atmosphère d'acide chlorhydrique gazeux et maintenu ensuite une dizaine d'heures sous vide sur l'acide sulfurique.

La formule a été établie d'après les dosages de chlorure et d'azote qui ont donné les valeurs suivantes :

Dosage de chlorure :

Subst. = 0,2628 g., Vol. NO³Ag n/10 = 24,65 cm³, % Cl = 33,3.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,1790 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 37,0 cm³, % N = 25,85.

La composition du produit correspond à :



exigeant : 33,3 % Cl et 26,3 % N.

Le point de fusion du dichlorhydrate varie entre 172-176° suivant la vitesse de chauffage ; immédiatement après le passage à l'état liquide on observe une décomposition.

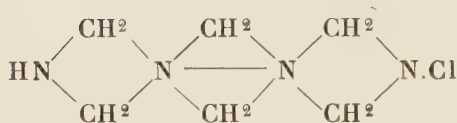
L'existence d'un dichlorhydrate d'hexaméthylènetétramine est donc définitivement établie. Sa formation s'explique mieux par la formule tétraédrique de la base que par celle à chaîne ouverte. Par la symétrie fonctionnelle des 4 atomes d'azote on eût été en droit d'attendre des composés ayant fixé jusqu'à 4 molécules d'acide.

Dans un travail récent (8), Dominikiewicz a préconisé une

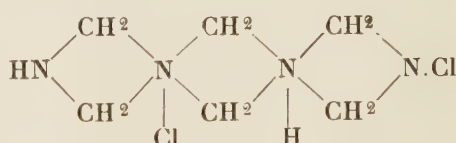
(7) Ce résultat a été confirmé récemment par Y. OOHARA, *J. Soc. Ind. Japon*, 1937, t. 9, p. 467 ; *Chem. Zentr.*, 1937, II, p. 1240 ; voir également notre note, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, (4), t. 51, p. 1104.

(8) M. DOMINIKIEWICZ, *Bull. Trav. Dep. Hyg.*, Varsovie, 1935, N° 1, p. 28.

formule de constitution de l'hexaméthylènetétramine dans laquelle figurent deux azotes trivalents et deux autres pentavalents. D'après cette formule, l'hexaméthylènetétramine serait bibasique et les chlorhydrates auraient les structures suivantes :

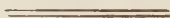


monochlorhydrate.



dichlorhydrate.

La fixation des éléments d'acide chlorhydrique sur la molécule d'hexaméthylènetétramine ne doit pas se faire, par conséquent, dans les deux cas, avec la même facilité et la solidité de la liaison de la deuxième molécule d'acide doit être plus faible. L'expérience confirme, en effet, que l'addition de la deuxième molécule d'acide se fait plus difficilement et que la stabilité du dichlorhydrate est plus petite que celle du monochlorhydrate.



CHAPITRE IV

Phosgène

Grâce à la présence du groupe carbonyle dans la molécule du phosgène, on peut s'attendre à une tendance marquée de cette dernière à la formation des composés d'addition. La remarquable aptitude réactionnelle des aldéhydes et des cétones s'étend également au domaine des combinaisons moléculaires. Pfeiffer en a souligné l'importance par l'observation des effets d'halochromie qui se manifestent lors de l'action de chlorures métalliques sur les cétones. Récemment, Evard ⁽¹⁾ l'a observée encore dans le cas de l'action de la benzophénone ou de la benzylidène-acétophénone ($C^6H^5 - CH = CH - CO - C^6H^5$) sur le tétrachlorure de titane. Sans prétendre à l'identité d'aptitude réactionnelle du groupement CO dans le phosgène et les composés organiques carbonylés, on peut attendre néanmoins de la molécule $COCl^2$ la possibilité de former des composés d'addition. Son comportement chimique est déterminé à ce point de vue, d'une part, par les hétérogénéités moléculaires que fait entrevoir la fragilité des liaisons des atomes de chlore à l'oxyde de carbone et, d'autre part, par le défaut de saturation coordinative

(1) F. EVARD, *Comptes Rendus*, 1933, t. 196, p. 2007.

de ce dernier. Le monoxyde de carbone s'additionne facilement à divers sels métalliques, par exemple, au chlorure cuivreux. Il peut également parfaire la saturation du fer dans les cyanures complexes en donnant un carbonyl-ferrocyanure et il forme, en outre, avec de nombreux atomes métalliques, des combinaisons volatiles. Par ailleurs, la tendance du phosgène à former des complexes d'addition est attestée par ses combinaisons avec le chlorure d'aluminium décrites par Baud ⁽²⁾, et celles avec le para-oxy-azobenzène décrites par Fischer ⁽³⁾.

En règle générale, l'aptitude réactionnelle la plus importante de cette molécule est de se comporter comme un chlorure d'acide en perdant le chlore sous forme d'acide chlorhydrique alors que le groupement CO fait partie de la molécule organique.

Un exemple de composé d'addition de phosgène avec une base primaire peut être vu dans sa réaction à basse température avec la pipéridine auquel Powell et Dehn ⁽⁴⁾ ont assigné la formule : $(C^5H^{10}N)^2CO \cdot 2 ClH$. Avec les bases tertiaires, l'absence d'atomes d'hydrogène mobile permet d'attendre l'obtention facile de composés d'addition. Avec la pyridine Morel ⁽⁵⁾ a obtenu le composé peu stable $COCl^2 \cdot 2 C^5H^5N$ et Bayer et Cie ⁽⁶⁾ ont revendiqué la formation d'un produit d'addition avec l'antipyrine.

Diverses publications d'après-guerre ont signalé, d'autre part, l'emploi de l'hexaméthylènetétramine dans la fabrication de masses d'épuration pour masques à gaz ⁽⁷⁾.

Nous nous sommes proposés d'examiner l'action du phosgène sur les solutions chloroformiques d'hexaméthylènetétramine en absence complète d'eau. Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

En faisant passer un courant rapide de phosgène dans une

(2) E. BAUD, *Comptes Rendus*, 1905, t. 140, p. 1688.

(3) W.-M. FISCHER et A. TAURINSCH, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1931, t. 64, p. 236.

(4) S.-G. POWELL et W.-M. DEHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 1717.

(5) A. MOREL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1899, (3), t. 21, p. 829.

(6) BAYER et Cie, D. R. P. 114.025, 1900.

(7) C.-J. VAN NIEUWENBOURG, *Chem. Weekb.*, 1922, t. 19, p. 326.

solution de la base refroidie vers -10° C., il apparaît immédiatement un trouble qui se transforme rapidement en un abondant précipité blanc. A l'analyse, ce produit donne peu d'azote par rapport au chlore dosé. Ceci est, sans doute, la conséquence d'une réaction locale trop vive conduisant à la dégradation de la base.

On ajoute 5 cm^3 d'une solution toluénique à 20 % COCl_2 dans 15 cm^3 de chloroforme refroidi préalablement vers -10° . Ce mélange est introduit, par portions, dans une solution de 5 g. d'hexaméthylènetétramine dans 50 cm^3 de chloroforme également refroidi. On isole ainsi un produit blanc, microcristallin. Par chauffage au tube Thiele, il commence à jaunir vers 186° et se décompose entre $190-194^{\circ}$ C.

L'analyse élémentaire a donné les valeurs suivantes :

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Subst. = 0,2050 g., Pds CO_2 = 0,2990 g., % C = 39,8.

Pds H_2O = 0,3100 g., % H^2 = 7,15.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,3250 g., V_{N_2} (0° , 760 mm. Hg.) = 78,3 cm^3 , % N = 30,1.

Dosage de chlore :

Subst. = 0,2985 g., Pds ClAg = 0,2224 g., % Cl = 18,4.

La composition du produit d'addition permet de lui assigner la formule :



qui exige les teneurs : 41,1 % C, 6,38 % H, 29,6 % N et 18,7 % Cl.

L'écart des valeurs trouvées avec les exigences de la formule proposée s'explique aisément par une action secondaire du phosgène sur la base.

Un autre essai avec un excès de phosgène par rapport à la base a été effectué dans les conditions suivantes :

Une solution de 4,3 g. de phosgène (2 mol.) dans 10 cm^3 de

(8) Récemment confirmé par N.-A. PUSIN et R.-D. ZIVADINOVIC, *Bull. Soc. Chim. Yougoslavie*, 1935, t. 6, p. 165 ; *Lieb. Ann.*, 1937, p. 532 ; voir également notre note, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, (4), t. 47, p. 1127.

chloroforme a été ajoutée, à -50° , à une solution de 3 g. d'hexaméthylènetétramine (1 mol.) dans 30 cm^3 du même solvant. Le produit insoluble qui se forme immédiatement est lavé puis séché sous vide. Ce produit, apparemment plus altérable que le premier, se décompose à $180-190^{\circ}$. L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,3520 g., Pds ClAg = 0,5480 g., % Cl = 38,5.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,1796 g., $V_{N_2}(0^{\circ}, 760\text{ mm. Hg.}) = 28,8\text{ cm}^3$, % N = 20,5.

La composition du produit d'addition serait par conséquent :



qui exige les teneurs suivantes : 36,9 % Cl et 19,4 % N.

On voit que dans les deux cas on aboutit à des produits dont la composition est voisine des proportions des substances mises en œuvre. Ceci nous fait prévoir la possibilité d'existence d'autres composés d'addition de COCl^2 avec l'hexaméthylènetétramine

CHAPITRE V

Chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle présente des analogies assez marquées avec le phosgène puisqu'on peut l'envisager comme étant un chlorure d'acide ; dans son aptitude réactionnelle, il s'en distingue néanmoins par sa grande tendance à la dissociation en chlore et anhydride sulfureux. C'est une des raisons importantes pour laquelle les réactions avec les composés organiques sont beaucoup plus compliquées, dans des conditions similaires, que celles du phosgène. Dans certains cas, le chlorure de sulfuryle peut être employé en synthèse comme générateur de fonction chlorosulfonyle, tandis que l'autre atome de chlore s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique. Par action du chlorure de sulfuryle sur les chlorhydrates d'amines secondaires, Behrend ⁽¹⁾ a obtenu les dérivés N-chlorosulfonylés correspondants, de la forme :



Dans le cas des amines aromatiques, cette même réaction n'a pas donné des résultats comparables. Wenghoeffler ⁽²⁾, d'une part, et Eller et Klemm ⁽³⁾ d'autre part, ont obtenu par action de SO^2Cl^2 sur l'aniline, la parachloraniline, la 2.4.-dichloraniline et la 2.4.6.-trichloraniline.

(1) R. BEHREND, *Lieb. Ann.*, 1883, t. 222, p. 117.

(4) L. WENGHÖFFER et LUDWIG, *J. prakt. Chem.*, 1877, (2), t. 16, p. 148.

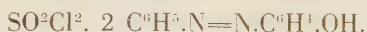
(3) W. ELLER et D. KLEMM, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1922, t. 55, p. 217.

Par contre, la diphénylamine ⁽⁴⁾ et la diméthylaniline ⁽⁵⁾ ne conduisent qu'à des produits de chloruration et d'oxydation. Les propriétés oxydantes du chlorure de sulfuryle ont été également observées par Wohl ⁽⁶⁾ dans l'action de ce chlorure sur l'aniline qui a permis d'isoler l'azobenzène comme produit secondaire important. Dans ces conditions, on parvient, en outre, à la sulfanilide. Ce résultat s'obtient en opérant à basse température et avec un excès d'aniline en solution éthérée.

Nous avons repris l'étude de cette réaction en portant notre attention sur son premier stade où Wohl avait déjà signalé la présence d'un produit d'addition moléculaire. En effet, lors du mélange de l'aniline avec le chlorure de sulfuryle en solution éthérée, on observe immédiatement la formation d'un précipité blanc qui passe graduellement en solution.

Les recherches bibliographiques nous ont fourni les exemples suivants de combinaisons d'addition de ce chlorure avec des molécules saturées :

Baeyer et Villiger ⁽⁷⁾ ont obtenu, par hydratation à basse température, un produit bien cristallisé correspondant à la composition $\text{SO}^2\text{Cl}^2 \cdot 15 \text{H}^2\text{O}$. D'autre part, Fischer et Taurinsch ⁽⁸⁾ ont obtenu avec le para-oxy-azobenzène le composé :



Nos essais avec les bases aromatiques primaires nous ont donné un composé d'addition avec l'aniline, tandis qu'avec les chloranilines et les nitranilines nous n'avons obtenu que des mélanges contenant, à côté d'un produit d'addition, d'autres produits résultant d'une action secondaire du chlorure de sulfuryle sur la base. Avec l'hexaméthylènetétramine, nous avons également obtenu un produit d'addition par une réaction au cours de laquelle il n'a pas semblé se produire de phénomène perturbant la simple addition de la base à ce chlorure.

(4) L. WENGHOEFFER, *J. prakt. Chem.*, 1917, (2), t. 16, n. 449.

(5) R. BEHREND, *loc. cit.*, p. 21.

(6) A. WOHL, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 3295.

(7) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1901, t. 34, p. 736.

(8) W.-M. FISCHER et A. TAURINSCH, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1931, t. 64, p. 236.

a) *Hexaméthylènetétramine*

La préparation du composé d'addition a été réalisée en appliquant le mode opératoire suivant :

A 5 g. de base dans 50 cm³ de chloroforme anhydre on ajoute, après refroidissement vers -15° C., 1 g. de chlorure de sulfuryle dilué dans 10 cm³ de chloroforme. La réaction d'addition se déclenche immédiatement et fournit un produit blanc microcristallin. Par chauffage au tube Thiele, on observe un jaunissement du produit vers 165° et une fusion suivie de décomposition vers 185° C. L'analyse a donné les résultats numériques suivants :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,4969 g., Pds ClAg = 0,2437 g., % Cl = 12,1.

Dosage de soufre (Carius) :

Subst. = 0,3317 g., Pds SO⁴Ba = 0,1322 g., % S = 5,47.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,2150 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 51,0 cm³, % N = 29,7.

La formule correspondante est :



qui exige : 12,8 % Cl, 5,76 % S et 30,3 % N².

b) *Aniline*

L'obtention d'un produit d'addition avec l'aniline, qui présente à l'analyse les teneurs en chlore et en soufre du chlorure de sulfuryle, dépend directement de la température, de la concentration et de la nature du solvant. En outre, l'essentiel est de procéder à l'essorage très peu de temps après le mélange si l'on veut éviter les effets d'une transformation spontanée du composé d'addition sous l'action oxydante et chlorurante du chlorure de sulfuryle dissous dans le solvant. Le mode opératoire suivant nous a donné les résultats les meilleurs : 5 g. d'aniline sont dissous dans 50 cm³ de chloroforme ; on ajoute au mélange refroidi vers -10° C. 1,7 g. de chlorure de sulfuryle dissous dans 10 cm³ de chloroforme ; ces proportions correspondent à 6 molécules de base pour une de chlorure. Il se forme immédiatement un précipité blanc en petites paillettes et, au bout de quelques minutes, la solution se colore en

jaune brun. Le produit solide essoré est séché sous vide. Le rendement en matière atteint environ 3 g. Son point de fusion se trouve situé vers 144° C. Il est tout à fait différent de celui d'un mélange de chlorhydrate et de sulfate d'aniline. D'autre part, ses propriétés, en particulier sa faible solubilité dans le chloroforme et dans l'éther, sa grande solubilité dans l'eau et la présence de l'anion Cl le différencient de la sulfanilide dont le point de fusion est d'ailleurs de 112° C.

L'analyse a donné les valeurs suivantes :

Dosage de chlorure (Carius) :

Subst. = 0,3077 g., Pds ClAg = 0,1590 g., % Cl = 12,8.

Dosage de soufre (Carius) :

Subst. = 0,4167 g., Pds SO³Ba = 0,1763 g., % S = 5,82.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,2940 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 27,0 cm³, % N = 11,5.
correspondant à 76,3 % aniline.

Ce produit étant soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, il était naturel de doser l'aniline par diazotation.

Subst. = 0,2742 g., Pds NO²H = 0,1028 g., % aniline = 74,2.

La correspondance entre la teneur en aniline trouvée par diazotation et celle calculée d'après le dosage par Dumas est satisfaisante.

La composition du produit d'addition correspond à :



qui exige : 12,8 % Cl, 5,79 % S, 11,4 % N et 75,6 % aniline.

En opérant en milieu benzénique anhydre, la réaction prend une allure différente ; très rapidement, la solution devient rouge foncé et le produit isolé fond vers 160°.

Si, d'autre part, on opère en solution chloroformique, dans les conditions ayant conduit au produit analysé ci-dessus, mais en doublant la concentration d'aniline, on ne parvient qu'à un produit coloré en gris, s'altérant graduellement à partir de 147° et fondant vers 163°. Sa teneur en chlore est trop forte par rapport au soufre dosé pour correspondre à l'intégrité de la molécule de chlorure de sulfuryle fixée. Par contre, si l'on augmente la concentration en

SO^2Cl^2 , la vivacité anormale de la réaction est attestée par la couleur verdâtre du produit et la teinte très foncée du solvant. Ici également, le rapport chlore-soufre n'est pas satisfaisant pour correspondre à un produit d'addition pur.

c) *Chloranilines*

Nous avons employé les 3 monochloranilines dans le but d'isoler leurs produits d'addition avec le chlorure de sulfuryle. On pouvait espérer une aptitude réactionnelle favorable par suite de l'affaiblissement des propriétés basiques de la fonction NH^2 . En réalité, malgré le refroidissement par le mélange réfrigérant et même par la neige carbonique, on ne peut éviter les réactions de substitution ⁽⁹⁾ qui se traduisent toujours par l'obtention des produits dont la teneur en chlore ne correspond pas à celle du soufre. Cependant, les compositions obtenues rendent vraisemblable la formation primaire d'un composé d'addition analogue à celui qui a été obtenu avec l'aniline.

Parmi les dichloranilines, nous avons examiné les 2.5.- et 3.4.-dichloranilines qui présentent l'intérêt d'avoir des basicités bien différentes l'une de l'autre. Cependant, malgré tous les soins apportés à la conduite de la réaction, les produits isolés n'étaient formés que par des mélanges contenant de fortes proportions de produits de dégradation.

d) *Nitranilines*

La métanitriline seule présente dans le chloroforme une solubilité suffisante pour les conditions de ces essais. En ajoutant le chlorure de sulfuryle vers 0°, il se forme immédiatement un produit insoluble dans lequel le soufre n'atteint que la moitié de la teneur requise par la quantité de chlore dosé. La faible solubilité de la base empêche d'opérer à température plus basse.

(9) Avec la métachloraniline, nous avons appliqué le mode opératoire de Wohl dans le but de parvenir à la sulfanilide correspondante. Nous avons obtenu avec un faible rendement un produit en aiguilles blanches fondant à 152°. Le dosage d'azote a donné le résultat suivant : Subst. = 8,139 mg., V_{N_2} (0°, 760 mm.Hg.) = 0,639 cm^3 , % N = 9,1.

La métachlorsulfanilide exige : 8,83 % N.

Par contre, la 2.4.-dinitraniline et la 2.4.6.-trinitraniline ne donnent pas de produits insolubles lors de l'addition de chlorure de sulfuryle à leurs solutions chloroformiques.

Le tableau suivant résume les résultats de quelques dosages obtenus avec les produits insolubles dans CHCl_3 ayant résulté de l'action du chlorure de sulfuryle sur les anilines substituées :

	Trouvé				Calculé pour				
	°/° S	°/° Cl	°/° N	Par diazotation calculé en base enrichie d'1 chlore	Produit d'addition 1/1			Base enrichie d'1 chlore	
					°/° S	°/° Cl	°/° N	°/° Cl	°/° N
o.-chloraniline....	1,6	38,7	—	99,7	14,1	46,9	—	43,8	—
m.- »	0,8	42,5	—	99,3	id.	id.	—	id.	—
p.- »	0,4	41,6	—	99,7	id.	id.	—	id.	—
2,5-dichloraniline.	—	54,2	—	—	—	47,8	—	54,5	—
Métanitriline...	3,2	15,1	16,1	—	11,7	26,0	10,3	20,6	16,3

Ces résultats indiquent la formation prépondérante des produits enrichis en chlore mais mélangés de produits d'addition. Les faibles rendements et l'apparition relativement lente des précipités à teneur déficiente en soufre montrent que la réaction n'est pas simple et qu'elle s'accompagne d'une dissociation importante de la molécule du chlorure de sulfuryle.

CHAPITRE VI

Benzènesulfochlorure

La molécule de ce chlorure d'acide peut être envisagée comme ayant encore une structure très voisine de celle du chlorure de sulfuryle. La présence du reste phényle se traduit sur les propriétés du chlore en rendant cet atome plus apte à participer à des réactions de substitution qu'à exercer les actions oxydantes de SO^2Cl^2 . Cependant, ce caractère n'est pas complètement atténué, car le chlorure de l'acide benzène-sulfonique met en liberté l'iode des solutions d'iodure de sodium dans l'acétone ⁽¹⁾.

D'autre part, il est également capable de former des composés d'addition avec les halogénures d'aluminium et certaines bases organiques ⁽²⁾.

Nous avons examiné son comportement vis-à-vis de l'hexaméthylènetétramine dans le but d'isoler un produit d'addition.

L'opération a été effectuée en solution chloroformique refroidie vers -10° , en employant environ 4 molécules de base pour une de chlorure. La formation du produit insoluble ne se fait que lentement et à l'analyse il se révèle comme un produit d'altération.

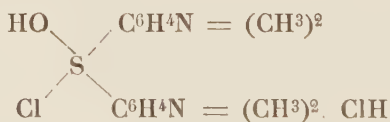
(1) A. PERRET et R. PERROT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, (5), t. 1, p. 1531.

(2) G.-L. SCHWARZ et W.-M. DEHN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 2444.

CHAPITRE VII

Chlorure de thionyle

Doué d'une très grande aptitude réactionnelle, son pouvoir de formation de composés d'addition moléculaire est difficile à mettre en évidence. Cependant, les recherches bibliographiques en montrent l'existence avec le chlorure d'aluminium anhydre et avec le para-oxy-azobenzène ⁽¹⁾. La combinaison de la diméthylaniline avec ce chlorure de formule $\text{COCl}^2. 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{N}=(\text{CH}^3)^2$, décrite par Michaelis et Schmidler ⁽²⁾ peut être envisagée comme un produit d'addition malgré que les auteurs aient proposé la formule développée :



Les essais que nous avons faits avec l'hexaméthylènetétramine ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. Il faut avoir soin d'opérer à très basse température pour modérer l'action du chlorure de thionyle sur la base ; même à la température de la neige carbonique, le produit isolé contient un fort excès de chlore par rapport au soufre dosé. Par contre, si on chauffe le mélange de réaction vers 50-60°, on observe un dégagement d'anhydride sulfureux en même

(1) W.-M. FISCHER et A. TAURINSCH, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1931, t. 64, p. 236.

(2) A. MICHAELIS et P. SCHMIDLER, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 310, p. 137.

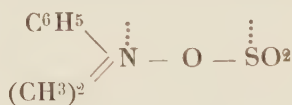
temps qu'une apparition du soufre finement divisé. L'action de ce chlorure dépend donc essentiellement de la mobilité de ses atomes de chlore ; le reste $\equiv \text{SO}$ n'est fixé que d'une façon très lâche sur les produits de dégradation de la base, puisqu'il est libéré déjà vers 60° , comme le prouve sa décomposition en soufre et anhydride sulfureux.

En outre, nous n'avons pu obtenir de produits d'addition avec aucune des bases aromatiques employées dans le cas du chlorure de sulfuryle.

CHAPITRE VIII

Acide chlorosulfonique

Dans ses modes d'action, cette combinaison se présente généralement comme agent de sulfonation ou de sulfochloruration et plus rarement comme agent de chloruration ⁽¹⁾. Une particularité importante de cette molécule est la faible solidité de la liaison de l'acide chlorhydrique. Bien que, par distillation, l'intégrité moléculaire soit conservée, des sollicitations chimiques variées provoquent sa scission en anhydride sulfurique et acide chlorhydrique. C'est le cas, en particulier, des sulfonations et, à un degré plus grand, dans l'action de cet acide sur la pyridine. Baumgarten ⁽²⁾ a observé que cette dernière forme une combinaison contenant une molécule d'anhydride sulfurique pour une molécule de base. Elle est appelée acide anhydro-N-pyridinium-sulfonique et a acquis dès lors un certain intérêt comme agent de sulfonation. Une réaction du même genre a été également observée par Wilcox ⁽³⁾ lors du traitement, à basse température, de la diméthylaniline par l'acide chlorosulfonique en solution chloroformique. Le composé insoluble isolé dans ces conditions a pu aussi être obtenu par action directe de l'anhydride sulfurique sur la diméthylaniline. Il correspond à la formule suivante :



(1) K. FUCHS et E. KATSCHER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1927, t. 60, p. 2288.

(2) P. BAUMGARTEN, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 1166.

(3) O.-W. WILCOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1904, t. 32, p. 446.

dans laquelle les traits pointillés affectant les atomes N et S mettent en évidence un état de saturation incomplet qui se manifeste par la possibilité de fixation de molécules variées comme l'alcool, l'acétone, les amines, les phénols, etc.

Par contre, l'auteur ne semble pas avoir cherché à fixer l'acide chlorhydrique pour aboutir indirectement à la formation du produit d'addition de la diméthylaniline avec l'acide chlorosulfonique.

Avec l'éthylène, comme exemple d'action sur une molécule non saturée, on obtient l'ester éthyl-chlorosulfonique ⁽⁴⁾. Par action sur la paraformaldéhyde, Fuchs et Katscher ⁽⁵⁾ entrevoient la formation de l'acide chlorométhylsulfurique (Cl.CH²O. SO³H). Avec l'éther et l'acétone, Intosch ⁽⁶⁾ a obtenu, à la température ordinaire, des combinaisons liquides auxquelles il assigne la formule



basée sur l'hypothèse de la tétravalence de l'oxygène.

Dans certaines conditions, l'acide chlorosulfonique réagit avec les phénols et les amines aromatiques primaires en formant des sulfochlorures. Lustig et Katscher ⁽⁷⁾ ont préparé le 2.4.6.-trisulfochlorure de l'aniline par action de ClSO³Na sur cette base.

D'autre part, Baddiley ⁽⁸⁾ et ses collaborateurs ont fait remarquer que la réaction de sulfonation des amines primaires aromatiques par l'acide chlorosulfonique est précédée souvent de la formation d'un chlorosulfonate insoluble dans le tétrachloréthane, sans dégagement d'acide chlorhydrique.

L'ester éthylique de l'acide chlorosulfonique est cependant, d'après Wilcox ⁽⁹⁾, capable de former un composé d'addition stable

(4) M. MULLER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1873, t. 6, p. 228.

(5) K. FUCHS et E. KATSCHER, *loc. cit.*

(6) D. MC INTOSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1905, t. 27, p. 1013.

(7) O. LUSTIG et E. KATSCHER, *Monatsh. Chem.*, 1927, t. 48, p. 97.

(8) *Brit. Dyest. Corp.*, B. P. 175.019, 1920.

(9) *Loc. cit.*

avec l'isoamylate de sodium. Par contre, avec les esters malonique et acétique, il agit comme agent de chloruration suivant le schéma :



Ce dernier représente un composé d'addition intermédiaire instable donnant, par sa scission spontanée, l'ester malonique chloré et l'éthylsulfite de sodium.

L'existence de produits d'addition de molécules organiques et de l'acide chlorosulfonique, où celui-ci conserve son intégrité moléculaire, ne semble pas avoir jusqu'à maintenant fait l'objet de recherches, car il n'y a guère que Baddiley qui semble en faire mention.

En utilisant l'aniline et quelques-uns de ses produits de substitution, nous sommes parvenus à isoler quelques combinaisons correspondant à des véritables produits d'addition.

Pour y parvenir nous avons suivi un mode opératoire uniforme. La condition essentielle est d'opérer à basse température et en absence rigoureuse d'humidité. Nous avons apporté un soin particulier à la purification de l'acide chlorosulfonique : le produit de départ était l'acide pur de Haën ; une distillation à la pression ordinaire permet d'isoler la fraction passant au-dessus de 151°. Celle-ci a été rectifiée ensuite sous vide et conservée en petites ampoules scellées et tarées. La solution de ce chlorure d'acide a été préparée immédiatement avant l'emploi en brisant l'ampoule dans du chloroforme anhydre. Après refroidissement, on ajoute, par petites portions, cette solution à celle de la base également refroidie. Le produit d'addition se forme d'une façon presque instantanée. Par contre, avec certaines bases, l'apparition du produit de réaction ne se fait que lentement, et l'analyse a montré que, dans ce cas, on n'avait affaire qu'à des mélanges contenant principalement du chlorhydrate de l'amine.

Par chauffage, tous ces produits subissent une altération graduelle, de sorte que la lecture du point de fusion ne constitue pas une donnée caractéristique.

I. — ANILINE

Le produit d'addition a été préparé dans les conditions suivantes :

Une solution contenant 1,78 g. ClSO^3H (1 mol.) dans 10 cm³ de chloroforme est ajoutée à une solution de 7,1 g. d'aniline, fraîchement distillée (4 mol.), dans 50 cm³ de ce même solvant. Le mélange a été effectué après refroidissement dans la neige carbonique. Il se forme immédiatement un précipité blanc pulvérulent fondant entre 150-165° et dont le poids atteint 4,5 g. Sa composition a été établie d'après les résultats suivants de dosage :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,3428 g., Pds ClAg = 0,1228 g., % Cl = 8,9.

Dosage de soufre (Carius) :

Subst. = 0,3197 g., Pds SO^4Ba = 0,1901 g., % S = 8,2.

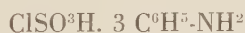
Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,2200 g., V_{N_2} (0°, 760 mm. Hg.) = 19,4 cm³, % N = 11,0.

Dosage d'aniline (diazotation) :

Subst. = 0,3153 g., Pds NO^2H = 0,1140, % aniline = 71,6.

qui conduisent à la formule :



exigeant : 8,90 % Cl, 8,1 % S, 10,6 % N et 70,5 % aniline.

II. — MONOCHLORANILINES

1) *Ortochloraniline*. — En opérant dans les conditions précédentes, il a été impossible d'isoler une combinaison moléculaire. A très basse température, il n'y a pas de réaction ; par réchauffement vers 0°, un trouble apparaît dans le mélange et son intensité augmente assez rapidement avec la durée de réaction. On isole enfin un produit fondant vers 213-214° en donnant un liquide violet, tandis qu'une partie sublime. D'après l'analyse, ce produit est formé en majeure partie par du chlorhydrate de cette base. La

presque totalité du soufre reste dans la solution sous forme de combinaison sulfonée ⁽¹⁰⁾.

Avec une base très faible, telle que l'orthochloraniline, tout se passe comme s'il n'y avait pas de combinaison d'addition.

2) *Parachloraniline*. — En mélangeant les solutions refroidies vers -15° C. de 7 g. de parachloraniline (4 mol.) dans 50 cm³ de chloroforme et de 1,35 g. d'acide chlorosulfonique dans 20 cm³ de chloroforme, il y a formation immédiate d'un produit blanc dont le poids atteint 1,8 g.

L'analyse a conduit aux valeurs numériques suivantes :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,2000 g., Pds ClAg = 0,2317 g., % Cl = 28,3.

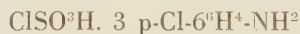
Dosage de soufre (Carius) :

Subst. = 0,3990 g., Pds SO⁴Ba = 0,1905 g., % S = 6,58.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,2134 g., V_{N₂}(0°, 760 mm. Hg.) = 14,4 cm³, % N = 8,50.

La formule correspondante est :



qui exige : 28,4 % Cl, 6,41 % S et 8,42 % N.

III. — DICHLORANILINES

1) *2.5.-Dichloraniline*. — Le mélange d'acide chlorosulfonique avec cette base en solution chloroformique est le siège d'une formation lente d'un précipité blanc. L'analyse montre qu'il contient un fort excès de chlorhydrate, car la teneur en soufre ne correspond pas à celle exigée par le chlore dosé.

2) *3.4.-Dichloraniline*. — L'évolution du mélange est ici tout à fait différente. En additionnant, vers -15° , à une solution chloroformique contenant 7 g. de base (1 molécules) dans 50 cm³, 1 g. d'acide chlorosulfonique (1 molécule) dissous dans 10 cm³ de ce même solvant, un précipité blanc apparaît instantanément. Son poids atteint 3,5 g.

(10) Quand on traite l'orthochloraniline par l'anhydride sulfurique, en solution chloroformique, il se forme d'abord un précipité blanc se dissolvant rapidement par agitation. Le produit final de réaction est l'acide 1.amino.2.chloro.4.phénylsulfonique.

L'analyse a donné les valeurs suivantes :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,2782 g., Pds ClAg = 0,4997 g., % Cl = 40,9.

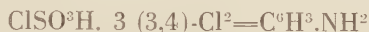
Dosage de soufre (Carius) :

Subst. = 0,3868 g., Pds SO⁴Ba = 0,1500 g., % S = 5,32.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,4870 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 27,5 cm³, % N = 7,05.

La formule devient :



exigeant : 41,2 % Cl, 5,31 % S et 6,97 % N.

IV. — NITRANILINES

1) *Ortho-nitraniline*. — Nous avons opéré à une température plus élevée que dans les essais précédents (au voisinage de 0°), à cause de la solubilité limitée de cette base dans le chloroforme. Le mélange a présenté la composition suivante : 6 g. d'ortho-nitraniline dissous dans 50 cm³ de solvant et 1 g. d'acide chlorosulfonique dissous dans 15 cm³ de chloroforme. Par suite de la température relativement élevée au début, on constate l'apparition d'un produit collant se fixant contre les parois du récipient. Après une décantation rapide, la solution est le siège de la formation d'un précipité abondant coloré en jaune-brun.

L'analyse a donné les teneurs suivantes :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,2960 g., Pds ClAg = 0,0987 g., % Cl = 8,2.

Dosage de soufre (Carius) :

Subst. = 0,3657 g., Pds SO⁴Ba = 0,1751 g., % S = 6,6.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,2340 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 28,7 cm³, % N = 15,25.

qui conduisent à la formule :



exigeant : 7,7 % Cl, 6,96 % S et 15,2 % N.

2) *Métanitriline*. — En mélangeant, vers 0°, 4,3 g. de base dissous dans 100 cm³ de chloroforme et 0,8 g. d'acide chlorosulfonique dans 15 cm³ de ce même solvant, on observe la formation immédiate d'un produit jaune clair.

L'analyse a conduit aux teneurs caractéristiques suivantes :

Dosage de chlore :

Subst. = 0,3488 g., Pds ClAg = 0,1111 g., % Cl = 7,9.

Dosage de soufre :

Subst. = 0,3834 g., Pds SO⁴Ba = 0,2004 g., % S = 7,4.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,2190 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 26,1 cm³, % N = 14,95.

La formule de ce composé est :



qui exige : 7,7 % Cl, 6,9 % S et 15,2 % N.

3) *2,4.-Dinitraniline*. — Cette base a été préparée au laboratoire par action d'ammoniaque concentrée sur le dinitranisol, vers 120-130°, suivant la méthode décrite par Salkowski ⁽¹¹⁾.

L'application des modes opératoires décrits plus haut n'a cependant pas conduit à l'isolement de produits insolubles dans le chloroforme.

4) *2,4,6.-Trinitraniline*. — Pour parvenir à cette base, nous avons employé le procédé suivant :

On nitre tout d'abord le 2.4.-dinitranisol dissous dans l'acide sulfurique monohydraté. Le trinitranisol est isolé en diluant la masse de réaction avec de la glace finement divisée. La picramide se forme ensuite instantanément par action de l'ammoniaque concentré sur les solutions de tranitranisol dans l'alcool méthylique.

La base purifiée par cristallisation dans l'acide acétique anhydre n'a pas conduit à l'obtention d'un produit d'addition moléculaire avec l'acide chlorosulfonique.

(11) H. SALKOWSKI, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1872, t. 5, p. 872.

V. — HEXAMÉTHYLÈNETÉTAMINE

Les essais faits, en mélangeant une molécule d'acide chlorosulfonique avec 4 molécules de base, en solution chloroformique, aussi bien à -15° qu'à -50° , n'ont pas permis d'obtenir un composé défini. Au-dessus de -25° , il se forme une substance blanche insoluble dans le chloroforme qui, à l'analyse, se révèle comme un mélange des produits d'altération de la base.

L'ensemble des résultats obtenus dans l'étude de l'action de l'acide chlorosulfonique sur les bases aromatiques fait apparaître un parallélisme frappant entre l'aptitude à la formation de ces produits d'addition et l'intensité du caractère basique de l'amine envisagée. Ce dernier est défini ordinairement par le degré d'hydrolyse des sels d'acides forts de la base et aussi par sa diazotation plus ou moins facile.

La formation des sels de ces amines primaires peut se faire également en solution chloroformique, à condition que le caractère basique de la fonction NH^2 ne soit pas trop fortement atténué par les groupes de substitution du noyau. On peut donc conclure que le mécanisme de l'action conduisant à la formation des sels ou des produits d'addition isolés plus haut est le même. Tout se ramène donc à la formation de sels du type ammonium. C'est également le cas de l'action du chlorure de sulfuryle, bien qu'ici nous n'ayons pas réussi à parvenir à une série de produits présentant un rapport moléculaire uniforme, à cause de l'action chlorurante intense exercée par ce composé.

Cependant, il ne s'agit pas de sels d'ammonium identiques à ceux qu'on isole en solution aqueuse ; ce sont plutôt des molécules de première consolidation. Les sels d'ammonium vrais n'apparaissent que par une transformation intramoléculaire ultérieure. S'il n'en était pas ainsi, on devrait interpréter la composition des produits résultant de l'action de l'acide chlorosulfonique en admettant qu'ils consistent en un mélange de chlorhydrate et de sel de cette même base avec l'acide aminosulfonique correspondant. Or, la vitesse et la basse température à laquelle ils apparaissent excluent

d'emblée cette interprétation qui, d'ailleurs, ne saurait pas rendre compte d'une façon simple, des compositions des produits d'addition obtenus avec le chlorure de sulfuryle et avec l'acide chlorosulfonique.

Les valeurs des moments dipolaires d'un certain nombre de bases utilisées ayant été publiées ⁽¹²⁾, il n'est pas sans intérêt d'examiner encore, dans ce cas, la variation de la tendance à former des produits d'addition avec ces valeurs :

	<i>M^t dipolaire</i>			<i>Produits d'addition</i>	
Aniline	1,52.	10 ⁻¹⁸	u. e. s.	1 ClSO ³ H.	3 aniline.
o. chloraniline.	1,77.	»	»	Substitution.	
p. chloraniline.	2,97.	»	»	1 ClSO ³ H.	3 p. chloraniline.
o. nitraniline ..	4,25.	»	»	2 ClSO ³ H.	5 o. nitraniline.
m. nitraniline..	4,94.	»	»	2 ClSO ³ H.	5 m. nitraniline.

La composition du produit d'addition n'est reliée au moment dipolaire que par une relation assez indépendante de sa valeur absolue. Ceci provient surtout du fait qu'en cas de substitution hétérogène du noyau benzénique, les dipôles se répartissent d'une façon très compliquée.

(12) L. TICANIK, *Z. phys. Chem.*, 1931, (B), t. 14, p. 135.

CHAPITRE IX

Chlorure de nitrosyle

L'existence de nombreux produits d'addition de ce composé avec les chlorures métalliques anhydres ⁽¹⁾ nous a engagé à examiner son comportement vis-à-vis de certaines bases primaires et de l'hexaméthylènetétramine.

Dans l'aptitude réactionnelle de ce chlorure, c'est surtout son pouvoir oxydant qui provoque les plus grandes difficultés de cette étude. Il semble que la formation de produits de nitrosation est moins importante que la diazotation. C'est ainsi que Tilden et Millar ⁽²⁾ signalent avoir obtenu le diazo-amino-benzène lors de l'action du chlorure de nitrosyle sur l'aniline en solution étherée. D'autre part, Bamberger ⁽³⁾ réussit à isoler le chlorure de phényldiazonium à côté du chlorhydrate d'aniline. Solonina ⁽⁴⁾ semble, par contre, réduire toute l'évolution des mélanges de bases primaires avec ce chlorure au schéma suivant :



Pour diminuer l'importance de l'action oxydante du chlorure

(1) H. GALL et H. MENGDEHL, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1927, t. 60, p. 86.

(2) W.-A. TILDEN et J.-H. MILLAR, *J. Chem. Soc.*, 1874, (2), t. 12, p. 630.

(3) E. BAMBERGER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 670.

(4) W. SOLONINA, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1898, t. 30, p. 431.

de nitrosyle et favoriser l'obtention d'un produit d'addition, nous avons opéré à très basse température, vers -50 et -70° .

La réaction avec l'hexaméthylènetétramine conduit à l'obtention d'un précipité abondant qui, à l'analyse, se révèle comme un produit d'altération.

Avec l'aniline en milieu chloroformique (présence de 5 mol. de base pour 1 mol. NOCl), il y a formation immédiate d'un précipité jaune qui, à la température ordinaire, passe au violet.

Avec les monochloranilines, les résultats ne sont pas meilleurs. Par contre, avec l'ortho-nitraniline, on isole un produit non homogène dont la vive explosion par chauffage atteste la présence de sel de diazonium libre. Avec la 2.4.-dinitraniline et la picramide, il n'y a pas de réaction.

Voici d'ailleurs quelques valeurs numériques se rapportant aux dosages effectués sur les produits résultant de l'action de ClNO sur les bases examinées :

BASE	Trouvé		Calculé pour :			
	°/° Cl	°/° N	Produit d'addition 1/1		Chlorhydrate de la base	
			°/° Cl	°/° N	°/° Cl	°/° N
Aniline.	26,0	—	22,4	—	27,4	—
o.-chloraniline	42,2	9,8	36,8	14,5	43,3	8,5
o.-nitraniline.	49,5	—	17,4	—	20,3	—

L'action de ClNO sur ces bases évolue par conséquent vers la formation des produits plus apparentés aux chlorhydrates qu'aux produits d'addition.

La 2.5.-dichloraniline présentant des propriétés intermédiaires entre les bases très difficilement diazotables et celles qui se prêtent facilement à cette réaction, nous a donné aisément un produit d'addition. La condition essentielle à réaliser est de maintenir la température suffisamment basse. On mélange une solution d'un gramme de chlorure de nitrosyle dans 10 cm^3 de chloroforme refroidi vers -70° avec 7,5 g. de base dissous dans 50 cm^3 de ce même solvant refroidi jusqu'au point de cristallisation de cette base ; une réaction immédiate donne 2,5 g. d'un produit jaune-orangé

conservant sa couleur à la température ordinaire et ne se décomposant visiblement que vers 165°. Lorsqu'on chauffe rapidement le produit dans un tube à essai, sa décomposition devient explosive.

L'analyse nous a donné les valeurs suivantes :

Dosage de chlore (Carius) :

Subst. = 0,2307 g., Pds ClAg = 0,4530 g., % Cl = 48,6.

Dosage d'azote (Dumas) :

Subst. = 0,1740 g., V_{N²} (0°, 760 mm. Hg.) = 16,9 cm³, % N = 12,15.

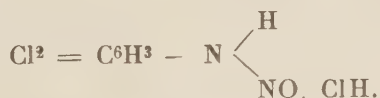
La formule correspondante devient :



qui exige : 46,9 % Cl et 12,3 % N.

L'écart existant entre les valeurs expérimentales et les exigences de la théorie provient, sans doute, d'une réaction secondaire accompagnant la formation du produit d'addition. D'autre part, l'observation des variations du poids de ce dernier, bien que conservé à l'abri de l'humidité, démontre qu'il est altérable et susceptible vraisemblablement d'une dégradation spontanée très lente.

Le produit d'addition possède la particularité de contenir les éléments nécessaires pour donner un sel de diazonium. La constitution pourrait être fort bien le résultat d'une transposition dans le sens de formation d'un chlorhydrate de 2.5.-dichlornitrosamine :



Les nitrosamines aromatiques primaires sont, en général, douées d'une stabilité médiocre ⁽⁵⁾. Par contre, l'introduction des groupes négatifs dans le noyau les rend plus stables. Ainsi, Hantsch ⁽⁶⁾ a pu en isoler un certain nombre, par exemple, les chlorhydrates des nitrosamines du 2.4.6.-tribromobenzène, du 2.6.-dibromanisol, etc.

(5) A. HANTSCH et W. POHL, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1902, t. 35, p. 2964 ; A. HANTSCH, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1912, t. 45, p. 3036.

(6) *Loc. cit.*

CHAPITRE X

Composés organo-mercuriques

L'aptitude particulière de l'hexaméthylènetétramine à donner des composés d'addition avec les sels de mercure en solution aqueuse a déjà fait l'objet de plusieurs communications ⁽¹⁾.

D'autre part, quelques halogéno-alcoyles sont également susceptibles de se fixer sur cette même base en donnant des composés moléculaires de la forme : $R \cdot X \cdot C^6H^{12}N^4$. Wohl ⁽²⁾, en particulier, a décrit les combinaisons résultant de l'action des iodures de méthyle et d'éthyle, tandis que Delépine ⁽³⁾ a étudié celle de l'iodure d'allyle.

Les composés organo-mercuriques halogénés du type $R \cdot Hg \cdot X$ sont susceptibles de présenter, *a priori*, vis-à-vis de l'hexaméthylènetétramine, un pouvoir d'addition qui, par modification de la nature de l'halogène ou celle de l'alcoyle, reflètera l'état de saturation coordinative des différents composés.

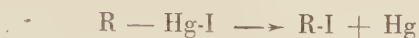
En effet, on peut envisager la manifestation de l'affinité des halogéno-alcoyles pour la base, aussi bien que celle de l'ion mercure, comme étant le facteur d'action conduisant à l'obtention de produits d'addition. Cependant, dans le cas des iodures, les organo-mercuriques halogénés présentent une instabilité surprenante qui fait que,

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1895, (3), t. 13, p. 495 ; G. SCAGLIARINI et E. BRASI, *Atti. R. Acad.*, 1928, (6), t. 7, p. 411 ; E. SCHMITZ, *Ber. d. Pharm. Ges.*, 1910, t. 20, p. 201 ; A. PERRET, A. GISLON et A.-M. KRAWCZYNSKI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, (4), t. 51, p. 472.

(2) A. WOHL, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1886, t. 19, p. 1843.

(3) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1897, (3), t. 17, p. 293.

sous l'action de sollicitations diverses, le molécule se scinde en halogéno-alcoyle et mercure. C'est en particulier le cas des iodures de méthyl et d'éthyl-mercure qui sont sensibles à la lumière et se décomposent suivant :



Il est très vraisemblable, d'autre part, que le défaut de saturation coordinative de ces composés est davantage le résultat d'une déformation intramoléculaire que la manifestation de l'affinité de l'iodure d'alcoyle pour la base.

Les autres organo-mercuriques halogénés présentent une stabilité beaucoup plus grande que les iodures et ils sont, en général, insensibles à la lumière. Néanmoins, leur comportement vis-à-vis de l'hexaméthylènetétramine a montré que leur molécule était souvent loin de la saturation coordinative.

Nous avons commencé cette étude par la préparation de trois iodures d'alcoyles-mercure dont l'action sur la base a permis de préciser l'influence de la nature de l'alcoyle sur la formation des composés d'addition.

1) *Iodure de méthyl-mercure*

Ce produit a été préparé d'après la méthode préconisée par Frankland ⁽⁴⁾. Il suffit d'exposer au soleil le mélange d'iodure de méthyle et de mercure contenu dans un tube scellé, en l'agitant de temps en temps. Au bout d'une dizaine d'heures d'insolation, l'iodure de méthyle a disparu presque entièrement par transformation en CH^3Hg-I . Comme il se forme à côté de ce dernier un peu d'iodure de mercure, on le purifie par cristallisation dans le chloroforme. Il y a lieu d'ajouter ici que ce composé est nettement photosensible, propriété qui ne semble pas avoir frappé les chercheurs qui s'en sont occupés précédemment. Quelques cristaux d'iodure de méthyl-mercure pur, soumis en tube scellé à l'action de la lumière solaire présentent rapidement des signes nets de leur altération par formation d'un miroir de mercure.

(4) E. FRANKLAND, *Lieb. Ann.*, 1853, t. 85, p. 361.

L'étude du système hexaméthylènetétramine-iodure de méthylmercure a été faite de la façon suivante : on a préparé un certain nombre de mélanges contenant des proportions croissantes de base pour une même quantité de composé mercuriel. Le composé d'addition a été obtenu de la façon la plus simple en ajoutant à une solution de 2 g. de base dans 20 cm³ de chloroforme une solution chaude de 4,8 g. de CH³Hg-I dans 30 cm³ du même solvant. Par refroidissement, il se sépare un produit cristallisé en fines aiguilles qu'on essore et lave à l'éther. Le point de fusion de ce produit tout à fait pur est 119°. Qualitativement, il contient de l'hexaméthylènetétramine décelée par la formation de formol et les éléments mercure et iode caractérisés par l'apparition d'iodure mercurique au cours de l'hydrolyse.

L'analyse quantitative a été exécutée comme suit : le produit est désagréé en tube Carius par l'acide nitrique fumant. Dans la solution obtenue, le mercure est dosé par iodométrie. L'application de ce même mode opératoire à un autre prélèvement sert, après réduction à l'anhydride sulfureux, au dosage d'iode sous forme d'iodure d'argent. Un dosage d'azote par Dumas établit la teneur en hexaméthylènetétramine.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Dosage de mercure :

Subst. = 0,4117 g., Vol. I² n/10 = 21 cm³, % Hg = 51,9.

Dosage d'iode :

Subst. = 0,3535 g., Pds IAg = 0,2180 g., % I = 33,3.

Dosage d'azote :

Subst. = 0,4760 g., V_{N₂} (0°, 760 mm. Hg.) = 18,68 cm³, % N = 4,88.

La formule du composé devient :



qui exige : 51,5 % Hg, 32,7 % I et 4,81 % N.

Dans les nombreux mélanges essayés, seul ce composé est susceptible de se former ; tous les produits solides examinés ont contenu ces cristaux bien caractéristiques à côté de la base ou de l'iodure de méthylmercure en excès.

2) Iodure d'éthyl-mercure

Ce produit a été préparé en appliquant le procédé décrit par Strecker ⁽⁵⁾. On abandonne pendant plusieurs semaines à la lumière diffuse le mélange d'iodure d'éthyle et de mercure mis en tube scellé. La purification est faite par cristallisation dans le chloroforme. Contrairement à Strecker qui indique une sublimation commençant vers 100° pour fondre un peu au-dessus, nous avons constaté, sur notre échantillon, une fusion accompagnée d'une décomposition à 186°. Cette dernière valeur a été obtenue également par Slotta et Jacobi ⁽⁶⁾ avec un échantillon d'iodure d'éthyl-mercure préparé par la méthode des organo-magnésiens.

Ce composé ne donne aucun produit d'addition avec l'hexaméthylènetétramine, ce qui le différencie de l'iodure de méthyl-mercure. Les mélanges de ses solutions avec celle de la base ne donnent jamais, par évaporation, des cristaux différents de ceux des produits de départ.

3) Iodure d'allyl-mercure

Le mélange d'iodure d'allyle et de mercure réagit avec une facilité surprenante en donnant de l'iodure d'allyl-mercure ⁽⁷⁾. Le produit est très facile à purifier par cristallisation dans le chloroforme.

En présence d'hexaméthylènetétramine, les solutions chloroformiques d'iodure d'allyl-mercure sont rapidement le siège d'une formation de mercure finement divisé accompagné d'un produit cristallisé en aiguilles. Après essorage, celles-ci donnent à l'analyse une teneur en iode beaucoup plus forte que celle qui devrait correspondre au mercure dosé. Il est vraisemblable qu'on a affaire à un mélange contenant, comme composant important, le produit d'addition de la base avec l'iodure d'allyle provenant de la décomposition spontanée de l'organo-mercurique.

(5) A. STRECKER, *Lieb. Ann.*, 1854, t. 92, p. 75.

(6) K.-H. SLOTTA et R. JACOBI, *J. Prakt. Chem.*, 1929, (2), t. 120, p. 249.

(7) N. ZINNIN, *Lieb. Ann.*, 1855, t. 96, p. 363.

Ces résultats mettent en évidence l'importance des propriétés spatiales de l'alcoyle dans la formation du produit d'addition. Dans le cas de l'iodure d'éthyl-mercure, l'absence de pouvoir d'addition est bien démontrée ; par contre, dans le cas de l'iodure d'allyl-mercure, il semble que c'est la grande affinité de l'halogéno-alcoyle qui détermine l'évolution du mélange. En effet, la décomposition du composé mercuriel en métal et iodure d'allyle est catalysée par la présence de l'hexaméthylènetétramine dans la solution ; c'est la formation du composé d'addition décrit par Wohl qui prédomine, tandis que la molécule $\text{CH}^3\text{=CH-Hg-I}$ ne présente qu'un pouvoir d'addition tout à fait incertain vis-à-vis de cette base.

La composition singulière présentée par la combinaison d'addition avec $\text{CH}^3\text{Hg-I}$ nous a conduit à penser que ce composé est présent dans la solution chloroformique à l'état de molécule associée. Cependant, la mesure du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène nous a donné des valeurs normales ⁽⁸⁾. Il est plus conforme aux faits de voir dans cette composition le reflet des anomalies de structure des combinaisons iode-mercure.

Nous avons étendu nos recherches à quelques autres dérivés méthyl-mercuriques dont l'obtention est rendue relativement facile par l'emploi de la méthode de Slotta et Jacobi ⁽⁹⁾.

En effet, à partir du bromure de méthyl-mercure résultant de l'action du bromure de méthyl-magnésium sur le bromure de mercure, on parvient facilement à l'hydroxyde de méthyl-mercure par dédoublement avec l'oxyde d'argent. Cet hydroxyde se prête dès lors, par de simples réactions de neutralisation, à l'obtention de dérivés méthyl-mercuriques correspondant à l'acide utilisé.

La recherche des composés d'addition de ces produits avec l'hexaméthylènetétramine offre l'intérêt de mettre en évidence l'influence de l'halogène sur la saturation coordinative des dérivés méthyl-mercuriques.

(8) Les données expérimentales des essais de cryoscopie de la solution d'iodure de méthyl-mercure dans le benzène sont les suivantes :

1) Poids du benzène = 14,7567 g., Poids $\text{CH}^3\text{-Hg-I}$ = 0,2198 g., $\Delta t = 0^\circ$, 2220 ;
M = 335.

2) Poids du benzène = 14,7567 g., Poids $\text{CH}^3\text{-Hg-I}$ = 0,4570 g., $\Delta t = 0^\circ$, 4570 ;
M = 344.

$\text{M CH}^3\text{-Hg-I}$ (théorie) = 342.

(9) *Loc. cit.*

4) Bromure de méthyl-mercure

La combinaison d'addition avec la base a été préparée en évaporant à sec une solution chloroformique contenant un mélange de bromure de méthyl-mercure et d'hexaméthylènetétramine (1 mol. de $\text{CH}^3\text{-Hg-Br}$ pour 3 mol. $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$). L'extraction du composé d'addition, grâce à sa solubilité à chaud dans le toluène bouillant, permet de séparer le produit d'addition de l'excès de la base. Par plusieurs cristallisations dans le toluène, on isole un produit en aiguilles fondant à 112°C . et dont le dosage d'azote par Dumas conduit à la teneur suivante :

Dosage d'azote :

Subst. = 0,2960 g., $V_{\text{N}_2}(0^\circ, 760 \text{ mm. Hg.}) = 18,4 \text{ cm}^3$, % N = 7,78.

La composition moléculaire correspondante est :



qui exige : 7,68 % N.

Ici, comme dans le cas de $\text{CH}^3\text{-Hg-I}$, les essais d'obtention de produits plus riches en hexaméthylènetétramine ont échoué.

5) Chlorure de méthyl-mercure

La masse solide obtenue par évaporation des solutions chloroformiques de base et du composé mercuriel (3 mol. de base pour 1 de $\text{CH}^3\text{-Hg-Cl}$) est soumise à l'extraction par le toluène bouillant. Par plusieurs cristallisations du composé d'addition assez soluble à chaud, on obtient un produit pur formé d'aiguilles, fondant à 141°C . C'est la seule combinaison qui a pu être isolée à partir des divers mélanges ayant fait l'objet de nos recherches. La composition a été établie d'après les dosages d'azote par Dumas et de mercure par iodométrie qui ont donné les valeurs suivantes :

Dosage d'azote :

Subst. = 0,2825 g., $V_{\text{N}_2}(0^\circ, 760 \text{ mm. Hg.}) = 32,7 \text{ cm}^3$, % N = 14,5.

Dosage de mercure :

Subst. = 0,2640 g., Volume $\text{I}^2 \text{ n}/10 = 13,6 \text{ cm}^3$, % Hg = 51,3.

Ces valeurs conduisent à la formule :



qui exige : 14,35 % N et 51,57 % Hg.

6) *Fluorure de méthyl-mercure*

Ce composé a été préparé en neutralisant une solution alcoolique concentrée d'hydroxyde de méthyl-mercure par l'acide fluorhydrique. L'évaporation sous vide et l'extraction du résidu par le chloroforme nous permirent d'obtenir des paillettes nacrées de fluorure de méthyl-mercure à côté d'un produit insoluble dans les solvants organiques. Le composé $\text{CH}^3\text{-Hg-F}$ se distingue des organo-mercuriques précédents par l'absence de point de fusion et sa sublimation graduelle au-dessus de 200° . Bien que parfaitement miscible aux solutions d'hexaméthylènetétramine, nos diverses tentatives d'isolement d'un composé d'addition n'ont pas réussi.

7) *Sulfocyanure de méthyl-mercure*

Le composé $\text{CH}^3\text{-Hg-SCN}$ a été préparé en traitant la solution d'hydroxyde de méthyl-mercure par du sulfocyanure de potassium en présence d'acide sulfurique dilué. Il se produit immédiatement un abondant précipité blanc qui, par recristallisation dans l'alcool, prend l'aspect de paillettes nacrées fondant à $125^\circ,5 \text{ C.}$ ⁽¹⁰⁾

Par mélange de solutions chloroformiques d'hexaméthylènetétramine et du $\text{CH}^3\text{-Hg-SCN}$, dans les proportions d'une molécule de ce dernier pour 3 molécules de base, on obtient une masse solide dans laquelle on observe les aiguilles caractéristiques de la combinaison d'addition. L'extraction au toluène permet de les séparer à l'état pur. Elles fondent vers 106° C. et présentent une teneur en azote dosé par Dumas qui atteint la valeur suivante :

Subst. = 0,1190 g., $V_{\text{N}_2} (0^\circ, 760 \text{ mm. Hg.}) = 15,5 \text{ cm}^3$, % N = 17,3.

La formule correspondante est :



qui exige : 16,95 % N.

(10) Les solutions de sulfocyanure de méthyl-mercure sont douées de propriétés vésicantes donnant des brûlures très désagréables. C'est le seul des composés halogénés ou pseudo-halogénés qui présente ces propriétés déjà observées dans le cas de l'hydroxyde et du nitrate de méthyl-mercure.

8) *Cyanure de méthyl-mercure*

Par traitement d'une solution de $\text{CH}^3\text{-Hg-OH}$ dans du chloroforme par CNH anhydre, après abandon pendant plusieurs jours en tube scellé, on isole un produit cristallisé en longues aiguilles. Il s'agit sans doute, ici, d'une combinaison d'addition de l'acide cyanhydrique et du cyanure de méthyl-mercure. Par une nouvelle dissolution dans le chloroforme et chauffage en présence du noir animal, on parvient au cyanure de méthyl-mercure pur ayant la forme de paillettes nacrées comme les autres composés méthyl-mercuriques que nous avons étudiés.

Le procédé d'isolement de la combinaison d'addition avec l'hexaméthylènetétramine a conduit, dans le cas d'un mélange initial de 3 molécules de la base pour une de $\text{CH}^3\text{-Hg-CN}$, à l'obtention d'aiguilles fondant à 127° . Le dosage d'azote a donné les valeurs suivantes :

Subst. = 0,1260 g., $V_{\text{N}_2}(0^\circ, 760 \text{ mm. Hg.}) = 21,4 \text{ cm}^3$, % N = 21,5.

qui conduisent à la formule :



exigeant : 21,7 % N.

9) *Hydroxyde de méthyl-mercure*

Avec l'hexaméthylènetétramine, l'hydroxyde de méthyl-mercure a conduit à un produit que nous n'avons pas réussi à obtenir à l'état pur.

En raison du peu de stabilité de l'hydroxyde, on observe au cours de l'évaporation l'apparition de divers produits de dégradation à côté desquels on distingue des formes cristallines différentes des produits de départ. En outre, l'action de l'acide chlorhydrique gazeux les transforme en cristaux de chlorure de méthyl-mercure-hexaméthylènetétramine. Cette constatation fait supposer que la combinaison d'addition de l'hydroxyde est d'un type analogue.

Pour terminer, nous avons encore examiné le cas de diphenyl-mercure afin d'avoir un exemple de composé organo-mercurique

symétrique dont la manipulation est exempte des sérieux inconvénients présentés par celle des composés dialcoyle-mercuriques. Nous l'avons préparé par la méthode décrite par Nesmejanov et Kahn ⁽¹¹⁾. Avec l'hexaméthylènetétramine, dans les conditions habituellement choisies, nous avons toujours obtenu les produits initiaux inchangés. Cette absence de pouvoir d'addition de la molécule du diphénylmercure peut être attribuée à la symétrie moléculaire.

NOTE. — Dans un travail récent ⁽¹²⁾, l'étude de la fixation de l'ammoniac gazeux sur les halogénures de méthyl-mercure a conduit à l'observation des variations de composition des produits d'addition, soulignant l'influence des halogènes d'une façon comparable aux résultats que nous avons auparavant obtenus avec l'hexaméthylènetétramine ⁽¹³⁾.

(11) A. NESMEJANOV et E. KAHN, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1929, t. 62, p. 1018.

(12) A. PERRET et R. PERROT, *Helv. Chim. Acta*, 1933, t. 16, p. 848.

(13) A. PERRET et A.-M. KRAWCZYNSKI, *Comptes Rendus*, 1932, p. 1077.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons essayé de mettre en évidence une relation entre le pouvoir de formation des combinaisons moléculaires et le moment dipolaire permanent de l'un des constituants. Cette relation est loin d'être simple par suite de l'existence de facteurs multiples parmi lesquels le moment dipolaire induit et la position du dipôle dans la molécule pourraient jouer un rôle important.

En chimie organique, certains chercheurs ont même attribué aux molécules dipolaires, au point de vue vitesse de réaction, association, etc., une importance comparable à celle qu'exercent les ions en chimie inorganique. Sans contester, en général, cette importance, nous devons conclure, d'après nos résultats, qu'entre l'aptitude à former des combinaisons moléculaires et la valeur du moment dipolaire il n'y a souvent qu'un rapport difficile à prévoir.

Ainsi, les trichlorures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, malgré les écarts très importants des valeurs de leurs moments dipolaires (rapport numérique approximatif 1 : 2 : 4) ne conduisent qu'à des produits d'addition d'un type uniforme.

Les bromures d'arsenic et de phosphore forment, d'autre part, le même type de combinaison que les chlorures correspondants, bien que les premiers possèdent des moments plus faibles. Le bromure de cyanogène fixe même deux molécules de base au lieu d'une seule dans le cas du chlorure.

Nous ne sommes pas parvenus à isoler de combinaison d'addition avec l'iodure de cyanogène. Ce résultat semble de prime abord être conforme au fait que les dérivés iodés ont, en général, les moments dipolaires les plus faibles parmi les composés halogénés.

Toutefois, l'importante altération subie par la base, lors du mélange des réactifs, montre bien que la polarisation électrique n'exerce certainement pas une influence prépondérante sur l'affinité de l'iodure de cyanogène pour l'hexaméthylènetétramine.

L'impossibilité d'obtenir un composé d'addition de cette base avec l'acide cyanhydrique, molécule à moment dipolaire très grand, constitue un nouvel exemple montrant la fragilité des relations de causalité reliant la polarisation moléculaire et la formation de produits d'addition.

Les tétrachlorures de titane et d'étain donnent un type uniforme de produits d'addition avec l'hexaméthylènetétramine, malgré que le premier et, d'après certains auteurs, le second également, soient dépourvus de moment électrique permanent.

Dans la nouvelle classe des produits d'addition formés par les halogénures de méthyl-mercure (excepté le fluorure) et l'hexaméthylènetétramine, nous constatons une diminution régulière du nombre de molécules de la base additionnées dans l'ordre : $\text{CH}^{\text{III}}\text{-Hg-Cl}$, $\text{CH}^{\text{III}}\text{-Hg-Br}$, $\text{CH}^{\text{III}}\text{-Hg-I}$. L'ordre des valeurs numériques des moments dipolaires des composés halogénés est $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Le fluorure de méthyl-mercure n'a aucune affinité pour l'hexaméthylènetétramine, bien que les fluorures aient généralement les moments les plus élevés des halogénures. Parmi les produits examinés, c'est le cyanure qui additionne le maximum de molécules de la base, ce qui semble conforme au fait que les moments de dérivés cyanés sont, en général, nettement plus élevés que ceux des halogénures. Par contre, le sulfocyanure de méthyl-mercure donne un composé d'addition du même type que le chlorure, bien que les valeurs des moments des composés sulfocyanés soient comparables à ceux des dérivés cyanés. D'autre part, en passant de l'iodure de méthyl-mercure à son homologue supérieur, nous constatons que l'alourdissement du radical alcyle fait disparaître le pouvoir d'addition.

Dans l'étude des bases aromatiques, l'aniline s'est révélée comme possédant un pouvoir d'addition assez élevé. L'ortho-chloraniline, dont le moment dipolaire est supérieur à celui de l'aniline, ne donne de produits d'addition ni avec l'acide chlorosulfonique ni avec le chlorure de sulfuryle, alors que l'aniline en donne. La parachloraniline possède un moment double de celui de l'aniline et

le type des combinaisons obtenu est cependant identique à celui de l'aniline.

Parmi les dichloranilines, la 3.4.-dichloraniline donne une combinaison d'addition avec l'acide chlorosulfonique, tandis que le dérivé 2,5.- n'en donne pas.

Les nitranilines ont des moments nettement plus élevés que les dérivés chlorés et le type des combinaisons obtenu est légèrement plus riche en acide chlorosulfonique.

En ce qui concerne les produits d'addition entre l'aniline ou ses dérivés chlorés avec l'acide chlorosulfonique, on observe, d'autre part, une relation très étroite entre la possibilité de former ces composés et le caractère basique de l'amine envisagée.

L'action du chlorure de sulfuryle ou de thionyle sur ces mêmes bases substituées évolue, dans la plupart des cas, vers la formation des produits de réaction caractérisés par la mobilité des atomes de chlore du chlorure. Les produits isolés, insolubles dans le chloroforme, accusent un enrichissement en chlore aux dépens du groupe $=\text{SO}^2$ ou $=\text{SO}$ resté en solution. L'aniline et l'hexaméthylènetétramine se comportent différemment et conduisent, avec le chlorure de sulfuryle, à l'obtention des combinaisons moléculaires bien définies.

Le benzène-sulfochlorure, apparenté au point de vue structural au chlorure de sulfuryle, ne présente plus de réaction nette vis-à-vis de l'hexaméthylènetétramine.

L'addition d'une molécule de phosgène à deux molécules d'hexaméthylènetétramine se fait aisément. Une proportion plus grande de phosgène par rapport à la base peut compromettre d'une façon sensible la stabilité et même la formation de la combinaison moléculaire.

Il n'est pas sans intérêt de mentionner l'obtention d'un produit d'addition de la 2,5-dichloraniline avec le chlorure de nitrosyle. Ce résultat est à mettre en relation avec l'affaiblissement des propriétés basiques de l'amine, lui permettant d'éviter la diazotation, tout en lui laissant une grandeur suffisante pour former un composé d'addition. L'influence des propriétés basiques, facteur prédominant dans la réalisation de ce composé d'addition, est bien mise en

évidence par le comportement des bases plus faibles et plus fortes utilisées également.

L'isolement du dichlorhydrate d'hexaméthylènetétramine nous a permis de compléter la série des combinaisons connues où l'hexaméthylènetétramine apparaît comme substance bibasique.

Nous avons observé également une réaction caractéristique particulière à certains chlorures métalliques ou métalloïdiques anhydres qui, mis en présence de l'hexaméthylènetétramine dissoute dans l'alcool éthylique absolu, conduisent à la formation quantitative de monochlorhydrate d'hexaméthylènetétramine.



COMPOSÉS NOUVEAUX

isolés et analysés au cours du présent travail

	FORMULE		POINT DE FUSION OU DÉCOMPOSITION
1	Cl ³ P	3 C ⁶ H ¹² N ⁴	P. F. et déc. 201°
2	(Br ³ P	3 »)	P. déc. 195° env.
3	Cl ³ As	3 »	P. F. et déc. 197-198°
4	Br ³ As	3 »	P. F. et déc. 198°
5	Cl ³ Bi	3 »	P. déc. 210-212°
6	Cl ⁵ Sb	3 »	P. F. 205° env.
7	2 Cl ⁴ Ti	5 »	—
8	2 Cl ⁴ Sn	5 »	P. déc. 192° env.
9	Cl ² Gl	2 »	P. déc. 204-206°
10	Cl ³ Al	3 »	—
11	ClCN	1 »	P. déc. 210°
12	BrCN	2 »	P. F. et déc. 208°
13	ClH	2 »	P. F. et déc. 172-176°
14	COCl ²	2 »	P. déc. 190-194°
15	(3 COCl ²	2 »)	—
16	SO ² Cl ²	3 »	P. F. 185°
17	2 SO ² Cl ²	9 C ⁶ H ⁵ .NH ²	P. F. 144°
18	m-Cl-C ⁶ H ⁴ .NH-SO ² .NH-C ⁶ H ⁴ .Cl		P. F. 152°
19	ClSO ³ H	3 C ⁶ H ⁵ .NH ²	P. F. 165° env.
20	ClSO ³ H	3 p.-Cl-C ⁶ H ⁴ .NH ²	—
21	ClSO ³ H	3 (3,4)-Cl ² =C ⁶ H ³ .NH ²	—
22	2 ClSO ³ H	5 o.-NO ² .C ⁶ H ⁴ .NH ²	—
23	2 ClSO ³ H	5 m.-NO ² .C ⁶ H ⁴ .NH ²	—
24	NOCl	1 (2,5)-Cl ² =C ⁶ H ³ .NH ²	P. déc. 165° env
25	3 CH ³ .Hg-I	1 C ⁶ H ¹² N ⁴	P. F. 119°
26	2 CH ³ .Hg-Br	1 »	P. F. 112°
27	CH ³ .Hg-Cl	1 »	P. F. 141°
28	CH ³ .Hg-F		Sublimation au-dessus de. 200°
29	CH ³ .Hg-CNS		P. F. 125°,5
30	CH ³ .Hg-CNS	1 C ⁶ H ¹² N ⁴	P. F. 106°
31	2 CH ³ .Hg-CN	3 »	P. F. 127°

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Métaux et alliages résistant
aux agents acides à haute température

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Novembre 1938

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11
PARTIE EXPÉRIMENTALE	21
CHAPITRE PREMIER. — HALOGÉNURES MÉTALLOÏDIQUES ET MÉTALLIQUES.	23
1. Halogénures trivalents et pentavalents.....	24
<i>Trichlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore.</i> <i>Trichlorure d'arsenic. Trichlorure d'antimoine. Tri-</i> <i>chlorure de bismuth. Tribromure d'arsenic. Tribromure</i> <i>de phosphore. Pentachlorure d'antimoine.</i>	
2. Chlorures tétravalents	32
<i>Tétrachlorure de silicium et silicochloroforme. Tétra-</i> <i>chlorure de titane. Tétrachlorure d'étain.</i>	
3. Chlorures de glucinium et d'aluminium	36
<i>Chlorure de glucinium. Chlorure d'aluminium.</i>	
CHAPITRE II. — HALOGÉNO-CYANURES	40
<i>Chlorure de cyanogène. Bromure de cyanogène. Iodure</i> <i>de cyanogène.</i>	
CHAPITRE III. — ACIDE CHLORHYDRIQUE	45
CHAPITRE IV. — PHOSGÈNE	49
CHAPITRE V. — CHLORURE DE SULFURYLE	53
<i>Hexaméthylènetétramine. Aniline. Chloranilines. Nitrani-</i> <i>lines.</i>	
CHAPITRE VI. — BENZÈNESULFOCHLORURE	59

CHAPITRE VII. — CHLORURE DE THIONYLE	60
CHAPITRE VIII. — ACIDE CHLOROSULFONIQUE	62
<i>Aniline. Monochloranilines. Dichloranilines. Nitrانilines.</i> <i>Hexaméthylènetétramine.</i>	
CHAPITRE IX. — CHLORURE DE NITROSYLE	71
CHAPITRE X. — COMPOSÉS ORGANO-MERCURIQUES	74
<i>Iodure de méthyl-mercure. Iodure d'éthyl-mercure. Iodure</i> <i>d'allyl-mercure. Bromure de méthyl-mercure. Chlorure</i> <i>de méthyl-mercure. Fluorure de méthyl-mercure. Sulfo-</i> <i>cyanure de méthyl-mercure. Cyanure de méthyl-mercure.</i> <i>Hydroxyde de méthyl-mercure.</i>	
CONCLUSIONS	83
TABLEAU DES COMPOSÉS NOUVEAUX ISOLÉS ET ANALYSÉS.	87

.....

